

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

На правах рукописи

КРЕЙЦБЕРГ АЛЁНА ЮРЬЕВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ПРИ КОМБИНИРОВАННОЙ
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ И УПРАВЛЕНИЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СПЛАВОВ Ti-Ni С
ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ**

Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: профессор, доктор физ.-мат. наук
С.Д. Прокошкин

Научный консультант: профессор, кандидат технических наук
В. Браиловский

Москва – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1.1 Механизмы эффекта памяти формы	11
1.1.1 Условия, обеспечивающие обратимость деформации при реализации ЭПФ.....	11
1.2 Параметры решеток мартенсита и аустенита, кристаллографическая текстура и их влияние на ресурс обратимой деформации СПФ Ti-Ni	13
1.2.1 Влияние симметрии поликристалла на обратимую деформацию	14
1.2.2 Кристаллографический ресурс обратимой деформации. Ориентация мартенсита в аустените и деформация решетки при мартенситном превращении.	15
1.2.3 Параметры решеток мартенсита и аустенита в закаленных сплавах Ti-Ni. Максимальный ресурс обратимой деформации.	17
1.2.4 Мартенсит охлаждения в термомеханически обработанных сплавах Ti-Ni.	19
1.2.5 Мартенсит напряжения, переориентированный и пластически деформированный мартенситы.	20
1.2.6 Ресурс обратимой деформации и механическое поведение с учетом ориентации монокристалла сплавов Ti-Ni	20
1.2.7 Текстурный анализ	24
1.2.8 Расчет деформации решетки при мартенситном превращении с учетом влияния текстуры.....	27
1.2.9 Расчет обратимой деформации с учетом влияния текстуры	29
1.2.10 Сравнение рассчитанной обратимой деформации с экспериментальными результатами	31
1.3 Термомеханическая обработка и ее влияние на текстуру СПФ Ti-Ni.....	33
1.4 Влияние ТМО и исходного фазового состояния на структуру и функциональные свойства сплавов Ti-Ni.....	35
1.4.1 Связь структуры и «статических» функциональных свойств.....	39
1.4.2 Влияние температуры и скорости деформации на механическое поведение сплавов Ti-Ni в крупнозернистом, ультрамелкозернистом и нанокристаллическом состояниях	42
1.5 Усталостные свойства сплавов с памятью формы	44
1.5.1 Функциональная усталость.....	44
1.5.2 Структурная усталость	47
1.6 Функциональная долговечность сплавов Ti-Ni	48
1.7 Залечивание структурных дефектов сплава Ti-Ni.....	50

2	Материалы и методы исследования	52
2.1	Исследованные сплавы и их обработка.....	52
2.2	Методики исследований и испытаний.....	57
2.2.1	Электронномикроскопический анализ	57
2.2.2	Световая микроскопия	57
2.2.3	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	58
2.2.4	Рентгеновская дифрактометрия	58
2.2.5	Расчет кристаллографического ресурса обратимой деформации.....	59
2.2.6	Статические функциональные испытания	63
2.2.7	Циклические функциональные испытания	68
3	Структурообразование и мартенситные превращения в СПФ Ti-Ni при термомеханической обработке	71
3.1	Электронномикроскопическое исследование структуры сплава Ti-50.26 ат.%Ni, подвергнутого ТМО по разным режимам	71
3.2	Металлографическое исследование. Трещинообразование в сплаве Ti-50.26 ат.%Ni в процессе ТМО по разным режимам	77
3.3	Исследование мартенситных превращений в СПФ Ti-50.26 ат.%Ni с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.....	80
3.4	Рентгенографическое исследование СПФ Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО	83
3.5	Текстурный анализ аустенита сплава Ti-50.26 ат.%Ni	89
4	Расчет теоретического ресурса обратимой деформации сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам.....	94
5	Функциональные свойства сплавов Ti-Ni.....	99
5.1	Статические функциональные свойства сплава Ti-50.26 ат.%Ni	99
5.1.1	Определение максимального реактивного напряжения	99
5.1.2	Определение обратимой деформации	101
5.1.3	Определение параметров диаграммы деформации-разгрузки	109
5.1.4	Сопоставление результатов	110
5.2	Определение характеристик обратимой деформации сплава Ti-50.7 ат.%Ni в разных структурных состояниях	114
5.3	ТМО для обеспечения высокой функциональности хирургических скобок	125
5.4	Динамические функциональные свойства сплава Ti-50.26 ат.%Ni	128
5.4.1	Схема свободного восстановления формы	128
5.4.2	Схема генерации-релаксации реактивного напряжения.....	131
5.4.3	Влияние исходной величины реактивного напряжения на долговечность сплава Ti-50.26 ат.%Ni	133

5.4.4	Схема сверхупругого механоциклирования	139
Выводы	144
Список использованных источников	147

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СПФ – сплав с памятью формы;
ЭПФ – эффект памяти формы;
ОЭПФ – обратимый эффект памяти формы;
СУ – сверхупругость;
ТМО – термомеханическая обработка;
ИПД – интенсивная пластическая деформация;
НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка;
ХП – холодная прокатка;
ТП – теплая прокатка;
РКУП – равноканальное угловое прессование;
ПО – промежуточный отжиг;
ПДО – последеформационный отжиг;
ПР – параметры решетки;
КЗС – крупнозернистая структура;
УМЗ – ультрамелкозернистая;
ПСС – полигонизованная субструктура;
НКС – нанокристаллическая структура;
НСС – наносубзеренная структура;
ППФ – прямая полюсная фигура;
ОПФ – обратная полюсная фигура;
ФРО – функция распределения ориентировок;
НН – направление нормали к плоскости прокатки;
НП – направление прокатки;
ПН – направление перпендикулярное направлению прокатки.

Введение

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе Ti-Ni используются в качестве материала для термодатчиков, термоактиваторов (преимущественно эффект памяти формы ЭПФ) и медицинских имплантов и инструментов (преимущественно эффект сверхупругости СУ). Современное развитие подобных устройств требует повышения как величины обратимой деформации и реактивного напряжения, так и долговечности и стабильности при многократной реализации эффекта памяти формы (ЭПФ) функциональных характеристик и сверхупругости (СУ). Большие возможности в этом направлении открывает использование наноструктурного состояния. Одним из основных методов формирования наноструктур в СПФ Ti-Ni является интенсивная холодная пластическая деформация с последеформационным отжигом (ПДО) по определенным режимам. Ранее было показано, что холодная прокатка (ХП) с истинной деформацией более $\epsilon=0.5$ наряду с развитием дислокационной субструктуры формирует смесь нанокристаллической и аморфной структур [1, 2]. Количество этой смеси постепенно увеличивается и при $\epsilon>1$ она доминирует [1, 2]. ПДО приводит к нанокристаллизации аморфной фазы и росту зерен исходной нанокристаллической структуры (НКС). Было показано также, что формирование в СПФ Ti-Ni наноструктур значительно повышает их «статические» функциональные свойства [1, 3, 4]. Так, формирование нанокристаллической структуры в B2-аустените сплавов Ti-Ni при последеформационном отжиге позволяет получить более высокий «дислокационный» предел текучести (1500 – 1600 МПа и более в нестареющем и до 1900 МПа в стареющем), чем в случае полигонизованной субструктуры (1000 – 1200 МПа в обоих сплавах) и рекристаллизованной структуры (300 – 400 МПа); разность между дислокационным и фазовым пределами текучести сплава с нанокристаллической структурой также гораздо больше. Этот фактор определяет более высокий ресурс реактивного напряжения и более полную реализацию ресурса обратимой деформации в нанокристаллическом сплаве, особенно в стареющем [5].

Однако одного достижения высоких «статических» функциональных свойств за счет формирования НКС в СПФ Ti-Ni недостаточно. Другим важным требованием, предъявляемым к СПФ Ti-Ni, является стабильность величины обратимой деформации и реактивного напряжения при эксплуатации, а также функциональная усталостная долговечность. В настоящее время показано, что нанокристаллическая структура, формирующаяся в результате интенсивной пластической деформации (ИПД) и ПДО, оказалась наиболее эффективной при небольшом числе циклов реализации реактивного напряжения и обратимой деформации ЭПФ и СУ [1, 3, 6]. В то же время наилучшие

усталостные функциональные характеристики наблюдаются в случае формирования при ПДО смешанной структуры: НКС+ наносубзеренной (НСС) [3, 5]. Однако эти результаты явно зависят от механической повреждаемости (образования микротрещин) образцов в процессе интенсивной холодной прокатки, что служит одной из причин снижения долговечности материалов с чисто нанокристаллической структурой [3]. Следовательно, потенциал усталостных функциональных свойств, заложенный в НКС, реализуется не полностью. В этой связи важно изучить роль фактора механической повреждаемости при сохранении конечного наноструктурного состояния, а также возможности устранения его отрицательного влияния на функциональную долговечность, например, путем введения в схему ТМО теплой деформации и/или промежуточного низкотемпературного отжига.

С другой стороны, ТМО по различным режимам формирует разную кристаллографическую текстуру СПФ Ti-Ni, которая влияет на величину обратимой деформации и сверхупругое деформационное поведение [20]. В этой связи необходимо также изучить влияние текстуры на функциональные свойства наноструктурного сплава Ti-Ni, а также попытаться оценить влияние текстурного и структурного факторов на величины обратимой деформации и реактивного напряжения, их циклическую стабильность и долговечность.

Таким образом, целью настоящей работы было изучить формирование наноструктур, текстуру и механическую повреждаемость при комбинированной ТМО, включающей холодную деформацию, теплую деформацию и промежуточный отжиг в разных сочетаниях, и их влияние на статические и усталостные функциональные свойства сплавов Ti-Ni с памятью формы.

Для реализации поставленной цели работы были определены следующие задачи:

- Провести термомеханическую обработку СПФ Ti-Ni по разным режимам, включающим интенсивную холодную прокатку, теплую прокатку, промежуточный отжиг в различных сочетаниях и последеформационный отжиг, формирующий наноструктурное состояние.
- Исследовать влияние термомеханической обработки по разным режимам ТМО на структуру СПФ Ti-Ni.
- Определить кристаллографическую текстуру СПФ Ti-Ni после ТМО по разным режимам.

- Исследовать влияние термомеханической обработки на параметры кристаллической решетки СПФ Ti-Ni и рассчитать теоретический ресурс обратимой деформации СПФ Ti-Ni после ТМО по разным режимам.
- Экспериментально определить максимальную обратимую деформацию СПФ Ti-Ni после ТМО по разным режимам.
- Исследовать влияние термомеханической обработки на механическую повреждаемость (трещинообразование) СПФ Ti-Ni;
- Исследовать влияние термомеханической обработки на «статические» функциональные свойства (обратимая деформация и реактивное напряжение) СПФ Ti-Ni, в том числе в условиях реализации аномально высокой обратимой деформации.
- Исследовать влияние термомеханической обработки на усталостные функциональные свойства (долговечность и стабильность свойств) СПФ Ti-Ni.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности формирования структуры, текстуры, механического и термомеханического поведения СПФ Ti-Ni в результате последеформационного отжига в цикле ТМО, сочетающей холодную и теплую деформацию с промежуточным отжигом.
2. Установлено влияние основных факторов на величину обратимой деформации СПФ Ti-Ni, подвергнутого комбинированной ТМО: «текстурный» определяет теоретический ресурс обратимой деформации в поликристалле по сравнению с предельной деформацией, реализуемой в монокристалле, а «структурный» - еще и степень его реализации. В случае формирования разных типов наноструктур и их сочетаний структурный фактор доминирует.
3. Показано, что расчет теоретического ресурса обратимой деформации для текстурованного поликристалла дает адекватную его оценку только при достаточно полном учете распределения ориентировок аустенита и в предположении реализации только наиболее благоприятного ориентационного варианта мартенсита в каждом зерне аустенита.
4. Установлена закономерность изменения вкладов механизмов ЭПФ и СУ в обратимую деформацию при переходе от нанокристаллического и наносубзеренного состояний В2-аустенита СПФ Ti-Ni к рекристаллизованному, в

том числе в области аномально высоких ее значений.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Использование методов комбинированной ТМО, включающей холодную и теплую прокатку с промежуточным отжигом в разных сочетаниях позволило получить сплав Ti-Ni с нанокристаллической и смешанной нанокристаллической + наносубзеренной структурами и текстурой прокатки с основной компонентой $\{100\}<110>_{B2}$, обладающий высокими статическими и усталостными функциональными свойствами, включая высокие значения обратимой деформации и реактивного напряжения, высокую функциональную долговечность и стабильность свойств при термомеханическом и механическом циклировании.
2. Определены оптимальные из использованных режимов ТМО с точки зрения повышения комплекса функциональных свойств СПФ Ti-Ni и направление их дальнейшей оптимизации на основе формирования НКС из субмикрокристаллической структуры, полученной методом теплового равноканального углового прессования.
3. Разработанные режимы ТМО были применены в технологической цепочке изготовления самофиксирующихся скоб для сшивания ран век, действующих на основе ЭПФ и обратимой ЭПФ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанные режимы ТМО, включающей интенсивную холодную и теплую прокатку с промежуточным отжигом, для формирования НК и смешанной НК+НС структур в сплаве Ti-50.26 ат. %Ni в результате последеформационного отжига.
2. Наблюдение закономерности формирования структуры B2-аустенита сплава Ti-50.26 ат. %Ni в результате ТМО по режимам, включающим холодную и теплую прокатку с накопленной деформацией $\epsilon=1.2$ и промежуточный отжиг при 400°C, 1 ч в зависимости от вклада тепловой энергии.
3. Выявленная неадекватность оценки теоретического ресурса обратимой деформации поликристалла с учетом полюсной плотности только трех ориентировок ($<100>$, $<110>$ и $<111>_{B2}$) и необходимость достаточно полного учета распределения ориентировок аустенита в предположении реализации наиболее благоприятного ориентационного варианта мартенсита в каждом зерне аустенита.

4. Наблюдение текстурной компоненты $\{100\}[110]$ В2-аустенита в качестве основной после ТМО по всем режимам, обеспечивающим большой ресурс обратимой деформации в направлении прокатки. Включение в схему ТМО теплой прокатки и промежуточного отжига приводит к увеличению вклада основной текстурной компоненты.
5. Наблюдение наибольшей величины обратимой деформации в сплаве с преимущественно нанокристаллической структурой, когда разность между дислокационным и фазовым пределом текучести наибольшая.
6. Достижение максимальной величины реактивного напряжения в случае формирования преимущественно НКС в СПФ Ti-Ni.
7. Положение о влиянии структурного и текстурного факторов на величину и степень реализации ресурса обратимой деформации в поликристаллическом СПФ Ti-Ni и преимущественном влиянии структурного фактора в случае формирования НК и смешанной НС+НК структур.
8. Обнаруженная на сплаве Ti-50.7 ат.%Ni закономерность изменения вкладов ЭПФ и сверхупругости в обратимую деформацию при переходе от нанокристаллического и наносубзеренного состояний к рекристаллизованному, в том числе в области аномальных ее значений.
9. Уменьшение концентрации и длины краевых микротрещин в СПФ Ti-Ni при включении в схему ТМО теплой деформации (при 150°C) и промежуточного отжига (400°C, 1 ч) приводящего к формированию смешанной НК+НС структуры.
10. Заключение о положительном влиянии на функциональную долговечность СПФ Ti-Ni введения в схему ТМО теплой деформации и промежуточного отжига.

Личный вклад автора.

Основные результаты, изложенные в диссертации, получены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, интерпретации полученных результатов, формулировке основных положений, выводов, написании статей.

Вклад соавторов.

Научный руководитель С.Д. Прокошкин (НИТУ «МИСиС») осуществлял научное руководство со стороны НИТУ «МИСиС», оказывал непосредственную поддержку в проведении испытаний структурного и рентгенографического анализа, расчёте и определении статических функциональных свойств, участвовал в обсуждении

результатов. Научный консультант В. Браиловский (ВТШ, г. Монреаль, Канада) осуществлял руководство исследованиями, проводимыми в ВТШ, г. Монреаль, Канада, оказывал поддержку в проведении текстурного анализа и усталостных функциональных испытаний, участвовал в обсуждении результатов. Помощь в подготовке образцов и проведении испытаний оказывали К. Инаекян (ВТШ) и С.М. Дубинский (НИТУ «МИСиС»). Расчет деформации решетки при мартенситном превращении с учетом влияния текстуры проводили совместно с А.В. Коротичким (НИТУ «МИСиС»). Часть исследований функциональных усталостных характеристик проводили совместно с Я. Факинелло (ВТШ). Исследование аномальной высокой обратимой деформации проведены совместно с Е.П. Рыклиной (НИТУ «МИСиС»).

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Механизмы эффекта памяти формы

В основе эффекта памяти формы лежит термоупругое мартенситное превращение, наблюдаемое в сплавах Cu-Al-Ni, Ti-Ni, Fe-Mn-Si, Cu-Al и многих др. При термоупругом мартенситном превращении первоначально образовавшиеся кристаллы растут (уменьшаются) при понижении (повышении) температуры со скоростью, соответствующей скорости охлаждения (нагрева), что позволяет легко наблюдать превращение даже визуально. Первый кристалл термоупругого мартенсита, который образуется при M_n , исчезает последним при A_k , и соответственно, последний образовавшийся кристалл при M_k , исчезает первым при A_n . Рост мартенситных кристаллов может происходить только до тех пор, пока сохраняется когерентная структурная связь между решетками обеих фаз, т.е. сохраняются порядок и соответствие в расположении атомов по обе стороны границы растущего кристалла. Термоупругое мартенситное превращение одновременно является фазовым переходом I рода и геометрически обратимым деформационным процессом. Это позволяет образцу при нагреве после деформации (без превышения ресурса обратимой деформации) в области $A_n > T_{\text{деф}} > M_n$ восстанавливать первоначальную форму, то есть проявлять эффект памяти формы (ЭПФ). M_n и M_k - температуры начала и окончания прямого мартенситного превращения при охлаждении, A_n и A_k - температуры начала и конца обратного мартенситного превращения при нагреве. Другой эффект, тесно связанный с эффектом памяти формы, является сверхупругостью (СУ) – способность сплавом, подвергнутого нагружению до напряжения выше предела текучести, полностью восстанавливать первоначальную форму после снятия нагрузки и наблюдается в области $M_n^{\sigma} > T_{\text{деф}} > A_k$ температур (где M_n^{σ} – максимальная температура, при которой неупругая деформация начинается образованием мартенсита напряжений во время деформации под действием $\sigma_{\phi}^A(T)$ ниже «дислокационного» предела текучести).

1.1.1 Условия, обеспечивающие обратимость деформации при реализации ЭПФ

К основным структурным механизмам обратимой деформации, обеспечивающим проявление памяти формы, относятся [7-14]:

- движение когерентной границы кристалла мартенсита с аустенитом или кристаллом мартенсита другого типа;
- движение границ существующих двойников превращения;
- деформационное двойникование мартенсита одного типа;
- движение границы между кристаллами мартенсита одного типа;
- образование кристаллов мартенсита новых ориентационных вариантов в существующем мартенсите.

Согласно [9] можно выделить три группы факторов, обуславливающих обратимость деформации:

- термоупругое мартенситное превращение при деформации;
- кристаллографическая обратимость мартенситного превращения;
- обратимость движения дефектов решетки – носителей ЭПФ и СУ.

Во-первых, должно быть обеспечено термоупругое мартенситное превращение при деформации. Для этого необходимо сочетание малой величины термодинамической движущей силы мартенситного превращения (малый температурный гистерезис превращения в окрестности температуры M_n) с предмартенситным размягчением решетки аустенита (резким уменьшением модулей упругости в окрестности температуры M_n) и относительно небольшими сдвиговой и объемной деформациями превращения. Тем самым будет обеспечено отсутствие обычной пластической деформации и сохранение когерентной связи решеток исходной и образующейся фаз и между соседними кристаллами мартенсита в ходе и по завершении превращения, вызванного напряжениями.

Во-вторых, должна быть обеспечена кристаллографическая обратимость мартенситного превращения, т.е. при обратном превращении мартенсита должна восстанавливаться исходная ориентировка решетки аустенита.

Для этого необходимы условия, ограничивающие число кристаллографически эквивалентных ориентационных вариантов обратного мартенситного превращения, желательно до единственного. К таким условиям относятся следующие:

Основное:

- решетка мартенсита должна иметь более низкую симметрию, чем решетка аустенита. Например, в сплавах на основе никелида титана единственность пути атомных перемещений в ходе обратного превращения «точно назад», определяющего деформацию обратного превращения, задается дополнительным моноклинным искажением решетки мартенсита;

Дополнительные (вспомогательные):

- предпочтительна упорядоченная структура исходного аустенита. Ее роль заключается в ограничении числа возможных ориентационных вариантов обратного превращения до тех, которые не нарушают атомный порядок, существовавший в исходном аустените;

- наличие в аустените неподвижных дислокаций и дислокационных субграниц, наследуемых мартенситом, которое делает энергетически предпочтительным ориентационный вариант обратного превращения «точно назад». В противном случае дважды унаследованные дислокации в восстановленном аустените оказываются более высокоэнергетическими («не присущими») по сравнению с их состоянием в исходном аустените.

Необходимо также иметь в виду особую роль дислокаций как источников деформации, наводящей ЭПФ [9]. Поля напряжений от дислокационной субструктуры обычно имеют преимущественную ориентировку и в силу этого оказывают ориентирующее влияние на мартенситное превращение. А поскольку дислокации и их построения наследуются в цикле «прямое-обратное мартенситное превращение», то ориентированное мартенситное превращение и последующее восстановление формы будут наблюдаться при термоциклировании через температурный интервал мартенситных превращений, т. е. реализуется ОЭПФ.

В-третьих, должна быть обеспечена обратимость движения дефектов решетки – носителей деформации. Основное условие для этого – когерентная связь решеток. Когерентная граница (межфазная, межкуристаллитная, междвойниковая) может свободно перемещаться под воздействием напряжений (в том числе внутренних) в прямом направлении, а в процессе или после их снятия – в обратном, обеспечивая восстановление исходной формы. Для того, чтобы когерентное сопряжение решеток поддерживалось при достаточно большой деформации, деформация решетки при мартенситном превращении и модули упругости должны быть достаточно малыми, что и наблюдается в большинстве СПФ.

1.2 Параметры решеток мартенсита и аустенита, кристаллографическая текстура и их влияние на ресурс обратимой деформации СПФ Ti-Ni

Одной из основных функциональных характеристик, определяющих работоспособность СПФ, является величина обратимой деформации (ε_r), то есть

деформации, которая может быть «возвращена» при нагреве («эффект памяти формы») или разгрузке («псевдоупругость», «сверхупругость») после некоторой исходной («наведенной») деформации. Рассмотрим влияние различных факторов на величину обратимой деформации.

1.2.1 Влияние симметрии поликристалла на обратимую деформацию

Поликристаллический материал содержит большое число зерен с различными ориентациями. При охлаждении, в отсутствие ориентирующего напряжения в каждом зерне при превращении, образуется смесь самоаккомодированных ориентационных вариантов мартенсита. При наложении (внешних и внутренних) ориентированных напряжений для их аккомодации в поликристалле реализуется предпочтительная ориентировка мартенситных вариантов, т.е. происходит отбор благоприятно ориентированных вариантов.

Обратимая деформация в поликристаллическом материале это среднее микроскопическое неоднородное поле деформации, которое может быть аккомодировано в каждом зерне перераспределением мартенситных вариантов. В поликристаллах, отдельное зерно деформируется не свободно, так как оно стеснено деформацией соседних зерен. При превращении решетки из кубической в тетрагональную мартенситную, например, диапазон деформаций, при которых в каждом зерне происходит перераспределение вариантов мартенсита, слишком мал для кооперативной деформации зерен (например, сплавы NiAl и FeNiC с тетрагональным мартенситом). Следовательно, обратимая деформация незначительна. В сплавах Ti-Ni, в которых происходит превращение решетки из кубической в моноклинную, большие изменения симметрии приводят к большому диапазону деформаций при перераспределении вариантов, что обеспечивает развитие кооперативной деформации зерен, в результате чего может быть достигнута значительная обратимая деформация.

Для «связного» пластического течения зерен поликристаллических материалов по условию Тейлора необходимо наличие в каждом кристаллите (зерне) значительного числа систем скольжения (не менее пяти). Аналогично в материалах с памятью формы для того, чтобы поликристаллический материал пластически деформировался без разрушения необходимо, чтобы каждое зерно содержало достаточный набор деформаций за счет перераспределения мартенситных вариантов (переориентации мартенсита). Во всех сплавах с орторомбическим и моноклинным мартенситом способ деформации в каждом

зерне соответствует пяти или большему числу независимых систем скольжения в приграничных объемах; поэтому поликристаллы могут выдерживать значительные макроскопические деформации без повреждения. Таким образом, чем больше изменение в симметрии при превращении, тем больше набор обратимых деформаций [15].

1.2.2 Кристаллографический ресурс обратимой деформации. Ориентация мартенсита в аустените и деформация решетки при мартенситном превращении.

Эффект памяти формы обусловлен обратимым термоупругим мартенситным превращением, кроме того, обратимая деформация при нагреве может быть вызвана обратимой переориентацией мартенситных вариантов при нагружении. Отбор мартенситных вариантов определяет величину обратимой деформации эффектов памяти формы, сверхупругости и эффект пластичности прямого мартенситного превращения. Геометрическая форма превращенной области изменяется в эквиатомных сплавах Ti-Ni за счет различия параметров решеток исходной и конечной фаз. Эта деформация решетки при мартенситном превращении определяет ресурс обратимой деформации СПФ, при этом она ориентационно зависима [16].

В общем случае в бинарных сплавах Ti-Ni высокотемпературная фаза (B2-аустенит) с упорядоченной по типу CsCl (на основе ОЦК) решеткой превращается в ромбоэдрическую решетку R-фазы, а затем в моноклинную решетку B19'-мартенсита: $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ [17]. Поскольку максимальная результирующая деформация в этом случае такая же, как и при одностадийном $B2 \rightarrow B19'$ -превращении, рассмотрим только $B2 \rightarrow B19'$ превращение: На рисунке 1.1 схематично представлены элементарная ячейка B19' в решетке B2 и их ориентационное соотношение.

Согласно этой схеме элементарная ячейка B19'-мартенсита получается в результате следующих деформаций: деформация сжатием решетка B2 вдоль осей [100] и [010] и растяжением вдоль оси [001]; моноклинное искажение с увеличением угла β больше до $\sim 97^\circ$; дополнительная перетасовка атомных плоскостей в мартенсите (на рисунке не показана).

Как видно из этой схемы, кристаллографические плоскости и направления B2-фазы превращаются в плоскости B19'-мартенсита, образуя следующее ориентационное соотношение:

$$(100)_{B2} \parallel (100)_{B19'}$$

$$[011]_{B2} \parallel [010]_{B19'}$$

$$[0\bar{1}1]_{B2} \parallel [001]_{B19'}$$

Таблица 2.1 содержит 12 вариантов ориентационных соотношений между решетками исходного B2-аустенита и B19'-мартенсита [18].

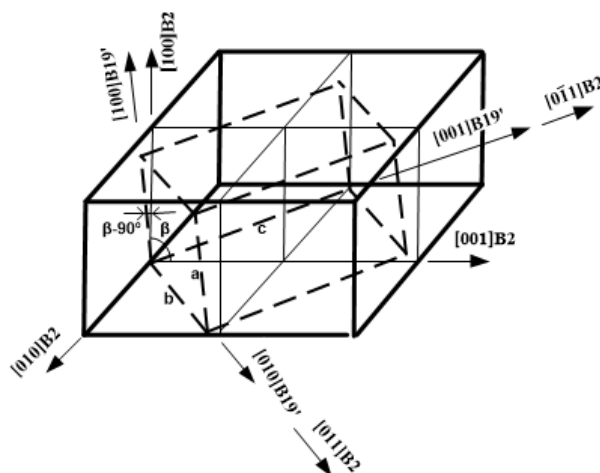


Рисунок 2.1 – Расположение элементарной ячейки B19'-мартенсита в решетке B2-аустенита (ориентационное соотношение) [19]

Таблица 2.1 – Соответствия решеток B2-аустенита → B19' [18, 20]

Варианты B19'	$(110)[1\bar{1}0]_{B2}$	$(111)[1\bar{1}0]_{B2}$	Варианты B19'	$(110)[1\bar{1}0]_{B2}$	$(111)[1\bar{1}0]_{B2}$
1	$(1\bar{1}1)[2\bar{1}1]_{B19'}$	$(\bar{1}20)[2\bar{1}1]_{B19'}$	4	$(11\bar{1})[\bar{2}1\bar{1}]_{B19'}$	$(10\bar{2})[\bar{2}1\bar{1}]_{B19'}$
1'	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[\bar{2}11]_{B19'}$	$(\bar{1}20)[\bar{2}11]_{B19'}$	4'	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[2\bar{1}\bar{1}]_{B19'}$	$(\bar{1}0\bar{2})[2\bar{1}\bar{1}]_{B19'}$
2	$(\bar{1}\bar{1}1)[211]_{B19'}$	$(10\bar{2})[211]_{B19'}$	5	$(020)[00\bar{2}]_{B19'}$	$(120)[00\bar{2}]_{B19'}$
2'	$(\bar{1}1\bar{1})[\bar{2}\bar{1}1]_{B19'}$	$(102)[\bar{2}\bar{1}1]_{B19'}$	5'	$(020)[002]_{B19'}$	$(\bar{1}20)[00\bar{2}]_{B19'}$
3	$(111)[\bar{2}11]_{B19'}$	$(120)[\bar{2}11]_{B19'}$	6	$(002)[0\bar{2}0]_{B19'}$	$(10\bar{2})[0\bar{2}0]_{B19'}$
3'	$(\bar{1}\bar{1}1)[2\bar{1}1]_{B19'}$	$(\bar{1}20)[2\bar{1}1]_{B19'}$	6'	$(002)[020]_{B19'}$	$(\bar{1}0\bar{2})[020]_{B19'}$

Обратимая деформация может быть теоретически рассчитана, используя параметры решеток высокотемпературной фазы (аустенита) и низкотемпературной (мартенсита). Максимальный ресурс обратимой деформации (ε_r^{max}) определяется степенью деформации решетки при A→M превращении.

1.2.3 Параметры решеток мартенсита и аустенита в закаленных сплавах Ti-Ni. Максимальный ресурс обратимой деформации.

Параметры решетки B19'- мартенсита и B2-аустенита рассчитываются по методике, изложенной в [21].

Зависимость от концентрации Ni рекристаллизованного СПФ Ti-Ni. В доэквиатомном интервале концентраций никеля (47 - 50.0 ат.%) химический состав твердого раствора сплава Ti-Ni не меняется вследствие изменения объемной доли фазы Ti₂Ni. Таким образом, параметры решетки (ПР) мартенсита доэквиатомного СПФ Ti-Ni при комнатной температуре остаются постоянными. Однако в заэквиатомном интервале концентраций 50.0 - 50.7 ат.% ПР мартенсита меняются. Параметры a , c и β решетки мартенсита, представленные на рисунке 1.1, сдвигаются к более низким значениям, а величина b к высоким, что приводит к уменьшению объема элементарной кристаллической решетки мартенсита, определяемой как $\omega = abc \sin \beta$.

Параметр решетки a_{B2} и объем элементарной кристаллической решетки B2-аустенита линейно уменьшаются с увеличением концентрации никеля в интервале 50.0 - 51.05 ат.%, что объясняется меньшим атомным радиусом никеля по сравнению с титаном.

Максимальный ресурс деформации решетки при мартенситном превращении в монокристалле аустенита, рассчитанный по ПР мартенсита и аустенита при температуре M_n для сплавов Ti-Ni, линейно уменьшается с 11.85 до 10.4% с увеличением концентрации никеля от 50.0 до 50.9 ат.%. Максимальная макроскопическая деформация превращения ε_r^{max} , рассчитанная для изотропного поликристаллического аустенита, меньше, чем максимальная деформация решетки для монокристалла аустенита вследствие произвольной ориентации зерен аустенита и соответствующей ей произвольной ориентации максимальной деформации решетки в каждом зерне. Для эквиатомного сплава макроскопическая деформация ε_r^{max} в поликристалле на 0.95% меньше, а для обогащенного никелем сплава ε_r^{max} выше на 0.73%, чем для монокристалла аустенита. Также с изменением величины ε_r^{max} меняется ее кристаллографическое направление $\langle uvw \rangle \varepsilon_{max}$, в котором ε_{max} максимальна: ε_{max} близко к $\langle 588 \rangle B2$ в эквиатомном и заэквиатомных сплавах и поворачивается к $\langle 122 \rangle B2$ с увеличением концентрации никеля [21].

Температурная зависимость параметров решеток B19'-мартенсита и B2-аустенита рекристаллизованного СПФ Ti-Ni. Рассматривая изменения решетки мартенсита с точки зрения коэффициента теплового расширения можно отметить, что

положения рентгеновских линий ($2\theta_{hkl}$) плоскостей (110), (020), (111), (022) и (032) смещаются в положительную сторону, в то время как $(11\bar{1})$, $(11\bar{2})$ в отрицательную. Отсюда следует, что параметры a , b экиатомного сплава Ti-50.5 ат.%Ni, рассчитанные с помощью d_{hkl} , увеличиваются с повышением температуры от -20 до 24°C, а параметры c , β уменьшаются. В случае экиатомного сплава Ti-50.0 ат.%Ni рассчитанные параметры a , c , β уменьшаются с увеличением температуры, а параметр b увеличивается. Объем кристаллической решетки B19'-мартенсита увеличивается с нагревом.

После нагрева рекристаллизованного сплава Ti-Ni в аустенитную область и после последующего охлаждения до комнатной температуры на рентгенограммах наблюдается «недовозврат» рентгеновских линий в исходные положения, занимаемые ими перед нагревом при комнатной температуре. Недовозврат параметров решетки связан с влиянием фазового наклепа в аустените. Особенно недовозврат значим для параметра β и только в некоторых случаях для параметров b и c [22].

Параметр решетки B2-аустенита также повышается с увеличением температуры. Так, с увеличением температуры с комнатной (КТ) до 120°C параметр решетки a_{B2} сплава Ti-50.0 ат.%Ni увеличивается с 3.0164 до 3.0203 Å, а сплава Ti-50.7 ат.%Ni с 3.0121 до 3.0164 Å.

Влияние промежуточной R-фазы на параметры решетки B19'-мартенсита. ПР B19' – мартенсита не зависят от природы исходной фазы, из которой он образуется – B2-аустенита или R- фазы, то есть не зависит от стадийности превращения: B2→B19' или B2→R→B19'.

Влияние старения. Параметры решетки мартенсита стареющего сплава Ti-50.7 ат.%Ni смещаются к параметрам экиатомного сплава Ti-50.0 ат.%Ni при комнатной температуре вследствие изменения химического состава твердого раствора сплава Ti-Ni при выделении фазы Ti_3Ni_4 , то есть при обеднении твердого раствора никелем. Отсюда параметр решетки аустенита a_{B2} стареющего сплава Ti-50.7 ат.%Ni больше, чем a_{B2} нестареющего.

Влияние внешних напряжений. Приложение растягивающих напряжений $\sigma = 300$ МПа приводит к увеличению «кажущихся» a , b и c при неизменном β , измеренных с помощью d_{hkl} , по сравнению с ПР мартенсита в отсутствие напряжения. Рассчитанные ПР мартенсита – «кажущиеся», так как они не соответствуют «средней» решетке, поскольку схема напряженного состояния анизотропна, по-разному ориентированные кристаллы

мартенсита претерпевают разную упругую деформацию. Однако после нагрева в аустенитную область и охлаждения до комнатной температуры также наблюдается недовозврат ПР мартенсита, и этот недовозврат под растягивающим напряжением больше, чем в отсутствии напряжения. Таким образом, дополнительное растягивающее внешнее напряжение, действующее в ходе обратного и последующего прямого мартенситных превращений, приводит к дополнительным анизотропным отклонениям «кажущихся» параметров решетки B19'-мартенсита, образовавшегося во втором цикле «обратное-прямое превращения», от величин в исходном закаленном состоянии. Следовательно, основной причиной отличия ПР мартенсита, образовавшегося из наклепанного аустенита, от соответствующих параметров закаленного мартенсита являются растягивающие компоненты полей напряжений от дислокационной субструктуры и/или остаточных напряжений другого происхождения в исходном аустените [22].

1.2.4 Мартенсит охлаждения в термомеханически обработанных сплавах Ti-Ni.

Параметры решетки мартенсита, сформированного из развитой дислокационной субструктуры аустенита, отличаются от параметров решетки мартенсита, образованного в результате закалки из рекристаллизованного аустенита. Причиной этого различия могут быть поля внутренних напряжений различной природы в исходном аустените. Сравнение дифрактограмм, полученных в случае рекристаллизованного и полигонизованного сплава Ti-Ni, выявляет анизотропные смещения рентгеновских линий B19'-мартенсита. Эти смещения увеличиваются с понижением температуры отжига; и величина смещения является максимальной после отжига сплава при низкой температуре, т.е. когда остаточная плотность дислокаций высокая, а размер субзерен в полигонизованной субструктуре и размер зерен в нанокристаллической структуре минимальны. ПР B19'-мартенсита сплава Ti-50.26 ат.%Ni, образовавшегося из полигонизованного или нанокристаллического аустенита, отличаются от соответствующих ПР мартенсита, образовавшегося из рекристаллизованного (закаленного) аустенита. Различие между ПР мартенсита термомеханически обработанных и закаленных образцов совпадает со смещением рентгеновских линий B19'-мартенсита: ПР мартенсита тем больше, чем ниже температура отжига ПДО, которая не вызывает резкого увеличения размера зерна и субзерна в нанокристаллической структуре и полигонизованной субструктуре соответственно или когда остаточная плотность дислокаций остается достаточно высокой, т.е. с повышением дефектности структуры исходного B2-аустенита.

Максимальная деформация решетки при мартенситном превращении ε_{max} , рассчитанная по ПР мартенсита и аустенита при M_n , является максимальной в случае образования мартенсита из рекристаллизованного аустенита. С понижением температуры ПДО и соответствующим повышением дефектности решетки аустенита ε_{max} уменьшается примерно на 1%. Ресурс обратимой деформации в реальном изотропном поликристалле уменьшается на 0.7-0.8% после всех обработок.

1.2.5 Мартенсит напряжения, переориентированный и пластически деформированный мартенситы.

С целью получения мартенсита напряжения сплав Ti-50.0ат.%Ni был прокатан со степенью накопленной деформации $e=4.9\%$ при температуре 150°C, для получения переориентированного мартенсита со $e=5\%$ при комнатной температуре, а для получения пластически деформированного мартенсита со $e=14.5\%$ при $T_{комн}$. Поскольку холодная прокатка может внести анизотропные остаточные напряжения, объективное представление о решетке мартенсита было получено при съемке рентгенограмм от трех взаимно перпендикулярных поверхностей: \parallel ПП (параллельно плоскости прокатки), \perp НП (перпендикулярной направлению прокатки) и \parallel НП (параллельной направлению прокатки и перпендикулярной плоскости прокатки). Усредненные по трем взаимно перпендикулярным плоскостям значения $2\theta_{hkl}$ мартенсита напряжений, переориентированного и пластически деформированного мартенситов при $T_{комн}$, то есть вблизи температуры M_s , совпадают с соответствующими $2\theta_{hkl}$ изотропного закаленного образца. Следовательно, ПР мартенсита напряжений, переориентированного и пластически деформированного мартенситов, и ПР закаленного мартенсита практически одинаковы. Тогда и величина деформации решетки для всех случаев не различается [23].

1.2.6 Ресурс обратимой деформации и механическое поведение с учетом ориентации монокристалла сплавов Ti-Ni

Рассмотрим влияние ориентации монокристалла на механическое поведение сплавов Ti-Ni. Известно, что сверхупругая или обратимая деформация превращения в монокристалле B2-аустенита сильно зависит от ориентации кристалла. Авторами [15, 16,

24] рассчитаны теоретические обратимые деформации в монокристалле Ti-50.6 ат.%Ni: 2.4 % в направлении $\langle 100 \rangle$, 8.2% в $\langle 110 \rangle$, 9.7% в $\langle 111 \rangle$.

На рисунке 1.2 показана ориентационная зависимость обратимой деформации превращения в монокристалле Ti-Ni, которая вычислена по модели «деформации решетки» (a,c) и по модели «деформации формы превращенной области» (b) [16, 18, 25-28].

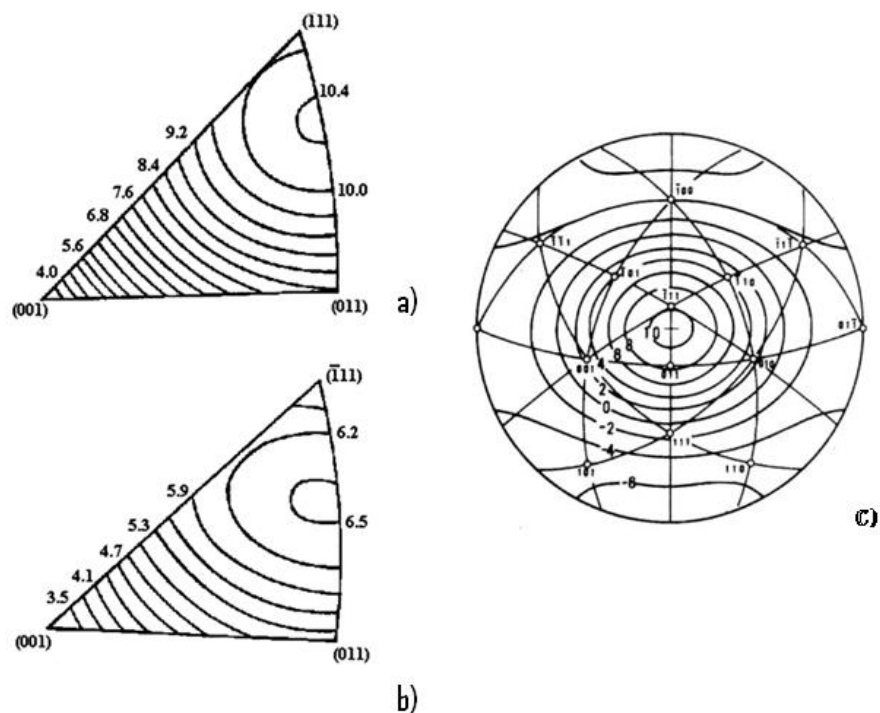


Рисунок 2.2 – Ориентационная зависимость обратимой деформации превращения в монокристаллах Ti-Ni, вычисленная на основе моделей «решетки» (a,c) и «деформация формы» (b) [16, 18, 25-28]

Если до этого мы рассматривали обратимую деформацию, рассчитанную с помощью деформации решетки при превращении без учета ее кристаллографической ориентации, то теперь по модели «деформации решетки» можно спрогнозировать обратимую деформацию превращением благодаря деформации кристаллической решетки с учетом ее кристаллографической ориентации [28, 29]. Модель «деформация формы» базируется на превращении аустенита в мартенситные варианты и учитывает двойникование мартенситных вариантов в монокристалле мартенсита [27].

При прямом сравнении экспериментальных значений обратимой деформации монокристалла B2-аустенита с теоретическим показано, что эти величины соответствуют друг другу, и находятся в диапазоне от 3% до 10.5% в зависимости от кристаллографического направления. Например, образец сплава Ti-50.5 ат.%Ni (после

отжига при температуре 1273К с последующей закалкой в холодной воде) в направлении А (близком к $[001]$) был растянут на 4% и затем разгружен, остаточная деформация соответствовала 3% и полностью возвращалась при последующем нагреве. При растяжении на 5%, остаточная деформация после разгрузки соответствовала 3.7% (рисунок 1.3а). При нагреве восстанавливалась деформация 3.1% (показано прерывистой линией под кривой напряжение-деформация) и появилась остаточная деформация (0.6%). Следовательно, максимальная обратимая деформация в направлении А соответствовала 3.1%. Аналогично, максимальная обратимая деформация после растяжения составила 8% в направлении $[1\bar{3}5]$ В, 10.1% в направлении $[011]$ (С) и 10.6% в $[\bar{1}11]$ (D) [16, 17].

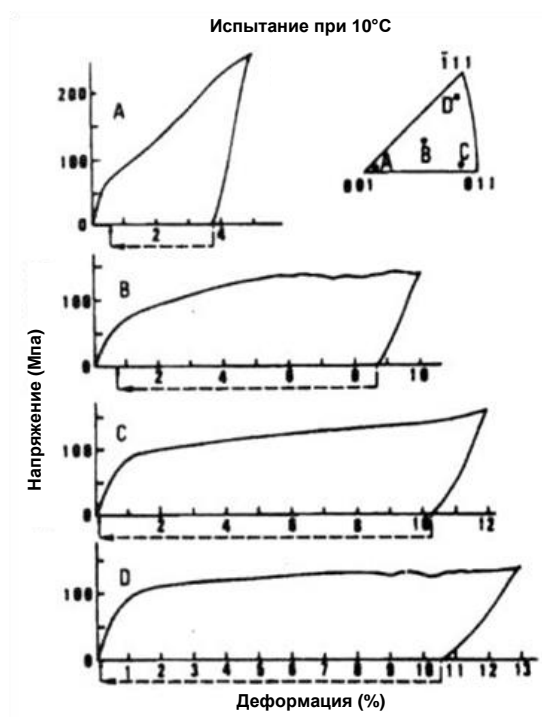


Рисунок 2.3 – Ориентационная зависимость обратимой деформации монокристалла сплава Ti-50.5%Ni [16]

Зависимость обратимой деформации от полной наведенной деформации растяжением с ориентацией близкой к $[111]$ показана на рисунке 1.4. Кривые напряжение-деформация разделены на три стадии. Величина деформации стадии 1 соответствует деформации Людерса. Авторы [29] нашли, что $B2 \rightarrow B19'$ превращение не заканчивается на стадии 1 и даже на стадии 2. Обратимая деформация на стадии 2 также повышается с повышением полной прикладываемой деформации и достигает максимума в конце этой стадии.

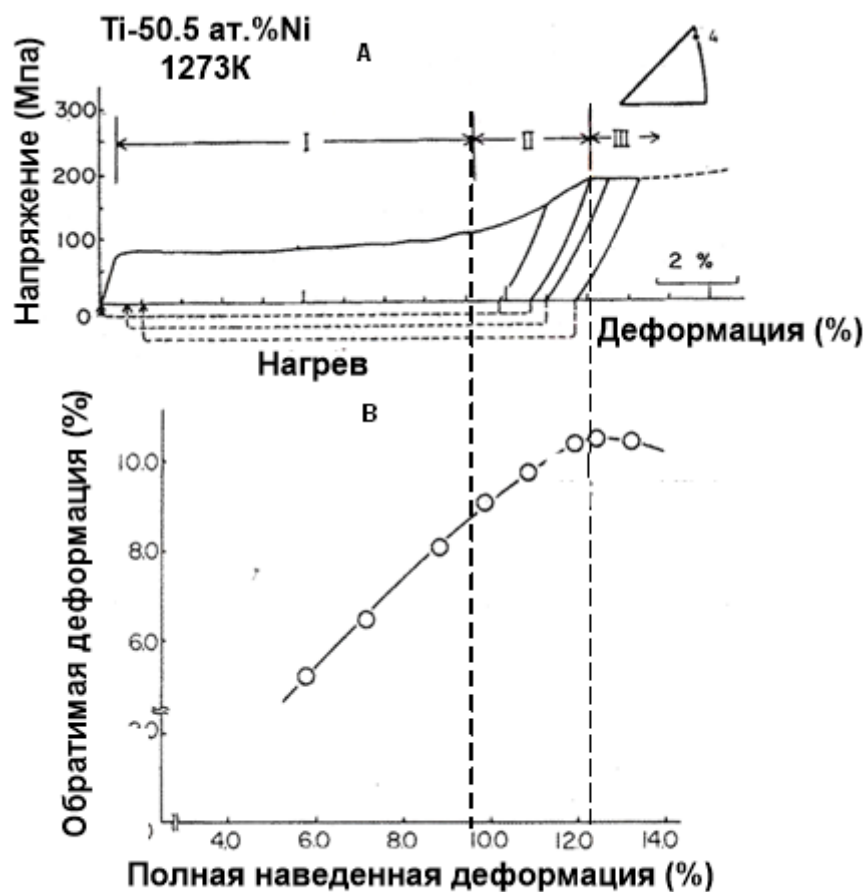


Рисунок 2.4 – Испытание на растяжение монокристалла сплава Ti-50.5 ат.%Ni с ориентацией близкой к [111]: а) кривая напряжение-деформация; б) обратимая деформация как функция от полной наведенной [29]

Величина ЭПФ зависит также от способа испытания (растяжение или сжатие). Например, монокристалл сплава Ti-40%Ni-10%Cu не проявляет эффект сверхупругости в «мягком» направлении $\langle 111 \rangle$ при растяжении, между тем как при сжатии кристалл сверхупругий. А для «жестких» направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ наблюдается сверхупругость этого сплава при испытаниях обоими методами (рисунок 1.5) [30].

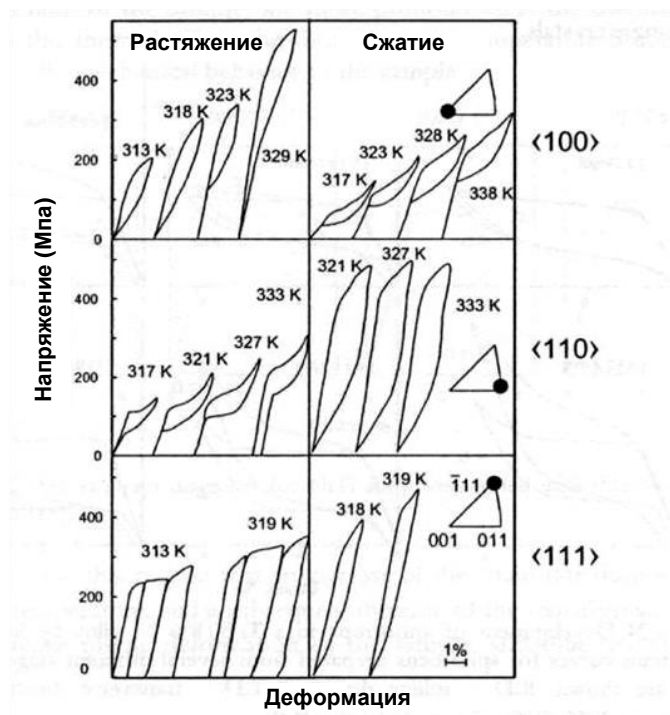


Рисунок 2.5 – Кривые растяжения и сжатия монокристаллов сплава Ti-40%Ni-10%Cu при различных температурах испытания ($A_K = 270\text{K}$) и в различных направлениях [30].

1.2.7 Текстульный анализ

Текстура представляет собой предпочтительную кристаллографическую ориентировку кристаллов (зерен) в поликристаллических материалах [31]. Текстура образуется в том случае, когда есть преимущественная направленность внешних сил, действующих на тело, например, в случае пластической деформации (прокатка, волочение, прессование) и других технологических процессов [31]. Деформация приводит к переориентации и преимущественной ориентации зерен: определенные кристаллографические направления решетки зерна располагаются вдоль внешних направлений или плоскостей. Текстуры классифицируют на аксиальную (волочения) и текстуру прокатки. Текстура прокатки формируется в результате сжатия в направлении нормали к плоскости прокатки (НН) и растяжения в направлении прокатки (НП). На рисунке 1.6 схематически представлена взаимосвязь между направлением прокатки (НП), нормалью к плоскости (НН) и направлением перпендикулярным направлению прокатки (ПН).

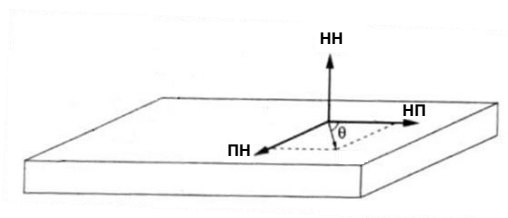


Рисунок 2.6 – Предпочтительные направления в прокатанном листе

Текстура прокатки характеризуется плоскостью $\{hkl\}$ и направлением $\langle uvw \rangle$ прокатки и определяется их совокупностью $\{hkl\}\langle uvw \rangle$, при выполнении следующего соотношения:

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1)$$

Если все кристаллы в поликристаллическом материале имеют одинаковую преимущественную ориентировку, то текстура называется «однокомпонентной». Если существует несколько групп кристаллов и каждая группа преимущественно ориентирована в определенном направлении, то текстура называется «многокомпонентной». Кристаллографическое направление текстуры материала может отклоняться от идеальной в соответствии с внешней силой. Это отклонение называется «текстурным рассеянием».

Текстура может быть измерена с помощью рентгеновского (или нейтронного) дифрактометра и сканирующей электронной микроскопии (дифракция отраженных электронов, ДОЭ).

Точный текстурный анализ можно провести, используя совместно прямую полюсную фигуру (ППФ), обратную полюсную фигуру (ОПФ) и функцию распределения ориентировок (ФРО). ФРО представляет текстуру в 4-х координатах, три из которых ϕ_1 , ϕ_2 , Φ определяют ориентацию, а четвертая (интенсивность) ее вероятность. На рисунке 1.7 показано расположение ориентаций в Эйлеровском пространстве (метод Бунге) в сечениях ϕ_2 . В случае текстуры с высоким пиком этот метод дает исчерпывающий результат (но все же качественный) определения текстурных компонент.

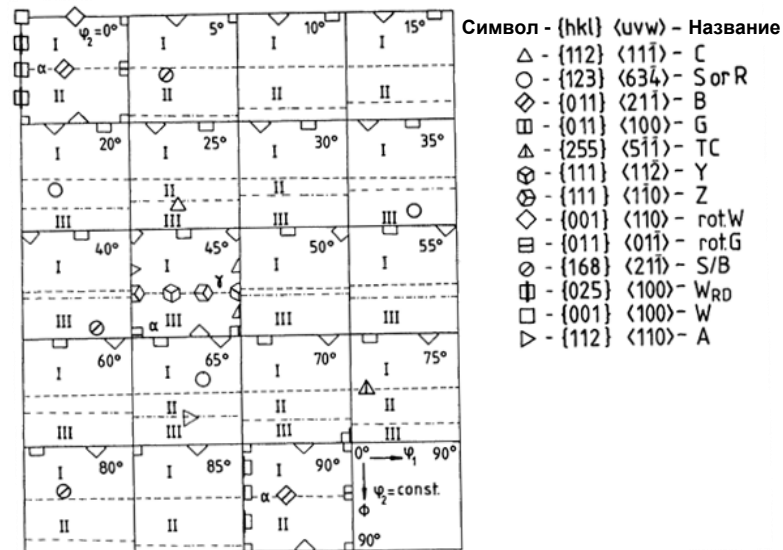


Рисунок 2.7 - Расположение некоторых текстурных компонент в Эйлеровском пространстве в сечениях φ_2 для металлов с кубической решеткой [32]

Индексы плоскости и направления $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ при анализе ФРО рассчитывают, используя углы Эйлера, как [33]:

$$h = n \cdot \sin \Phi \cdot \sin \varphi_2 \quad (2)$$

$$k = n \cdot \sin \Phi \cdot \cos \varphi_2 \quad (3)$$

$$l = n \cdot \cos \Phi \quad (4)$$

$$u = n' \cdot (\cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 \cdot \cos \Phi) \quad (5)$$

$$v = n' \cdot (-\cos \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 \cdot \cos \Phi) \quad (6)$$

$$w = n' \cdot \sin \varphi_1 \cdot \sin \Phi, \quad (7)$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \Phi$ – углы при ФРО (рисунок 1.7), n и n' – нормирующие коэффициенты.

Анализ ФРО используют для расчета свойств текстурованного материала в различных направлениях и учета их анизотропии [34].

Величина эффекта памяти формы, определяемая обратимой деформацией, зависит от кристаллографической ориентации монокристалла. Поликристаллические материалы представляют собой совокупность некоторого числа монокристаллов (зерен) с различной ориентацией [35], поэтому необходимо учитывать влияние текстуры на обратимую деформацию в поликристаллических материалах с памятью формы. Обладая информацией о текстуре, можно предсказать свойства поликристаллического материала и

для максимизации их создать наиболее благоприятную текстуру с помощью термомеханической обработки.

В работах [20, 35-37] рассчитаны деформация превращения и обратимая деформация в СПФ для каждой главной компоненты текстуры и для их комбинации с помощью математического моделирования; эти результаты представлены в следующем разделе. В этих работах «деформация превращения» характеризует теоретический потенциал деформации мартенситного превращения (в монокристалле аустенита) и рассчитывается из параметров решеток аустенита и мартенсита. «Обратимой деформацией» считают деформацию при мартенситном превращении, которая учитывает вклад зеренной/субзеренной структуры и текстуры материала и таким образом представляет собой некоторую долю деформации превращения [15].

1.2.8 Расчет деформации решетки при мартенситном превращении с учетом влияния текстуры

Как упоминалось выше, направления $[111]$ и $[110]$ являются преимущественными в монокристаллах сплавов Ti-Ni. Рассмотрим текстуру $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ В2-фазы. Соотношение между текстурой и деформацией превращения как функция от угла между направлением приложенной деформации и НП может быть рассчитано с помощью ориентационного соотношения решеток аустенита и мартенсита [20]. Деформация превращения в данном направлении разделена на 2 группы ориентационных вариантов мартенсита:

- 1) с максимальной деформацией решетки в направлении нагрузки;
- 2) с второй по величине деформацией в этом же направлении.

Соотношения между вариантами В19' и текстурой В2-фазы представлены в таблице 1.2 [20]. В соответствии с ориентационными соотношениями фаз (таблица 1.1) максимальный вклад в деформацию под углом 0° к НП (около 8%) вносит 3, ' ($(\bar{1}20)[2\bar{1}1]$)-мартенситный вариант, с 0 до 35° (НП) и варианты 5 ($(020)[00\bar{2}]$) и 5' ($(020)[002]$) с 35 до 90° .

Деформация превращения в поликристаллическом материале с текстурой аустенита $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ соответствует 8.4% при 0°RD , что совпадает с монокристаллом в направлении $[110]$.

Таблица 2.2 – Рассчитанная деформация превращением (%) аустенита и соответствующие мартенситные варианты в сплавах TiNi для текстуры $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle B2$ [20]

Угол к НП	0°	30°	45°	60°	90°
Максимальная деформация	8.4	9.5	9.93	8.4	9.5
Соответствующие мартенситные варианты (таблица 1.1)	(3,3')	(3',5)	(5)	(5,5')	(1,5')
Вторая по величине деформация	3.6	5.82	7.22	3.6	5.82
Соответствующие мартенситные варианты (таблица 1.1)	1',2',5',6)	(2')	(3')	(1',2',3',4)	(4)

Второй преимущественной текстурной компонентой B2-аустенита является $\{110\}\langle 110\rangle$. В соответствии с таблицей 1.1 и таблицей 1.3 в случае $\{110\}\langle 110\rangle$ текстуры аустенита варианты мартенсита 5' ($(020)[002]B19'$) и 5 ($(020)[00\bar{2}]B19'$) соответствуют величине деформации превращения в направлении $(011)B2$ в монокристалле. В отличие от $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle B2$ текстура $\{110\}\langle 110\rangle B2$ обеспечивает высокую деформацию превращения в сочетании со значительной анизотропией функциональных свойств.

Для трех соответствующих вариантов, которые обеспечивают максимальную деформацию для следующих текстур аустенита: $(110)[1\bar{1}0]$ и $(22\bar{1})[1\bar{1}0]$ наблюдается теоретическая анизотропия деформации превращением. В случае текстуры $(110)[1\bar{1}0]$ соответствующий ей мартенситный вариант 5' приводит к максимуму деформации с 0 до -35° к НП. Варианты 1' и 4' предпочтительны в диапазоне углов -35 до -90° в НП. Таким образом, последовательность изменений главных вариантов мартенсита 5'-(1', 4') при повороте с направления от НП к перпендикулярному направлению соответствует последовательности теоретически выгодных вариантов по отношению к максимальной деформации превращением [37].

Таблица 2.3 – Рассчитанная деформация превращением (%) аустенита в соответствующий вариант мартенсита в сплавах TiNi для текстуры $\{110\}\langle\bar{1}10\rangle$ B2 [20]

Угол к НП	0°	30°	45°	60°	90°
Максимальная деформация	8.4	10.33	10.03	8.91	2.68
Соответствующие мартенситные варианты (таблица 1.1)	(5,5')	(5)	(1',4')	(1',4')	(1,1',2,2',3,3',4,4')
Вторая по величине деформация	3.6	9.35	8.15	4.35	-4.18
Соответствующие мартенситные варианты (таблица 1.1)	(1',2',3,4')	(1',4')	(5)	(5)	(5,5',6,6')

1.2.9 Расчет обратимой деформации с учетом влияния текстуры

Авторы [36] рассчитали обратимую деформацию и анизотропию в плоскости с различной текстурой аустенита (рисунок 1.8). Более благоприятной текстурой для 90° к НП является $\{112\}\langle110\rangle$, которая соответствует обратимой деформации около 7%, но при значительной анизотропии в плоскости, между тем как $\{111\}\langle uvw\rangle$ текстура при слабой анизотропии, но средней обратимой деформации. Текстура $\{110\}\langle001\rangle$ также соответствует значительной анизотропии обратимой деформации, максимум наблюдается при 60° к НП, а минимум при 0° к RD.

При 0° к НП, самое высокое значение обратимой деформации (около 5.5%) рассчитано в случае $\{001\}\langle110\rangle$, $\{111\}\langle uvw\rangle$ и $\{112\}\langle110\rangle$.

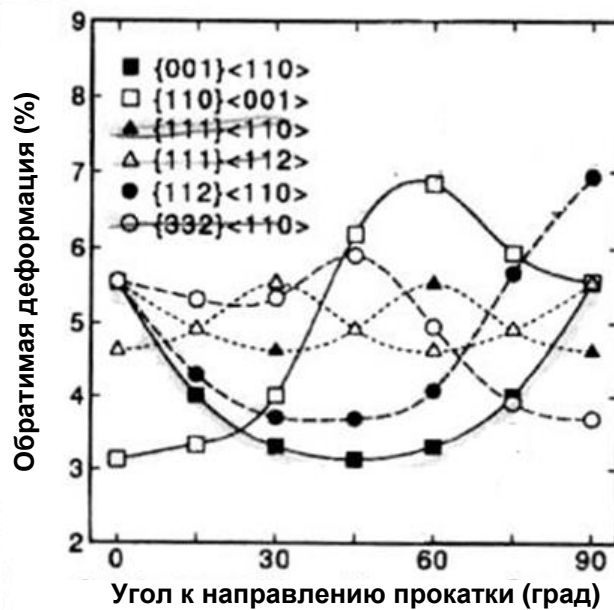


Рисунок 2.8 – Рассчитанная обратимая деформация для некоторой текстуры используя гауссовское распределение [36]

Поскольку не всегда возможно получить однокомпонентную текстуру в поликристаллическом материале, авторы [35] представили влияние многокомпонентной текстуры на обратимую деформацию. Наиболее часто встречаемая текстура СПФ с ОЦК решеткой представлена ниже:

α -фибровая I $\langle 110 \rangle$ || RD {001} $\langle 110 \rangle$, {112} $\langle 110 \rangle$, {111} $\langle 110 \rangle$;

α -фибровая II $\langle 110 \rangle$ || RD {111} $\langle 110 \rangle$, {110} $\langle 110 \rangle$;

γ -фибровая $\langle 111 \rangle$ || ND {111} $\langle 110 \rangle$, {111} $\langle 112 \rangle$ and

η -фибровая $\langle 100 \rangle$ || RD {001} $\langle 100 \rangle$, {011} $\langle 100 \rangle$.

На рисунке 1.9 показаны условия изменения расчетных значений обратимой деформации поликристаллического материала Ti-Ni ϵ_R^i и обратимой деформации монокристалла Ti-Ni ϵ_R^e .

В сплавах Ti-Ni текстура прокатки типа α -фибровая I с компонентами {001} $\langle 110 \rangle$, {112} $\langle 110 \rangle$, {111} $\langle 110 \rangle$ приводит к самому большому значению обратимой деформации в направлении прокатки и в перпендикулярном. Эту текстуру можно считать в этом случае идеальной для сплавов с памятью формы, но только в этом направлении. С другой стороны, текстура прокатки γ – фибровая ({111} $\langle 110 \rangle$ – {111} $\langle 112 \rangle$) приводит к относительно высокой обратимой деформации со слабой анизотропией свойств [35].

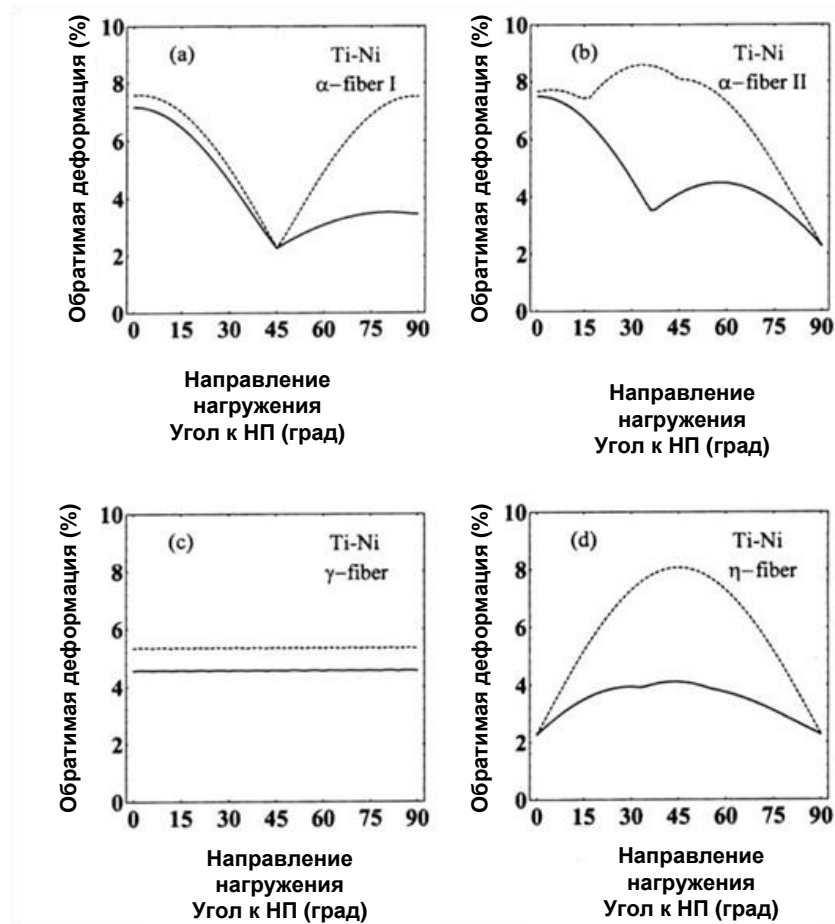


Рисунок 2.9 – Расчетное значение обратимой деформации при одноосном растяжении для следующих текстур сплавов Ti-Ni: а) α – фибровая I, б) α – фибровая II, в) γ – фибровая и г) η – фибровая. Прерывистая линия показывает изменение ϵ_R^e (монокристалл), сплошная линия ϵ_R^i (поликристалл) [35]

1.2.10 Сравнение рассчитанной обратимой деформации с экспериментальными результатами

На рисунке 1.10 показана деформация превращением, вычисленная для сплавов Ti-Ni с многокомпонентной текстурой α - фибровая II с компонентами $(110)[1\bar{1}0] + (111)[1\bar{1}0]$ В2. Анизотропия вычислена с помощью «правила смеси»: компонента $(110)[1\bar{1}0]$ вносит 55% вклада в максимальную деформацию и компонента $(111)[1\bar{1}0]$ 45%. Видно, что экспериментальные результаты ниже, чем рассчитанные, параметр анизотропии одинаков и рассчитывается как: $\epsilon_{tr}^{\max} / \epsilon_{tr}^{\min} = 1.8$ [20].

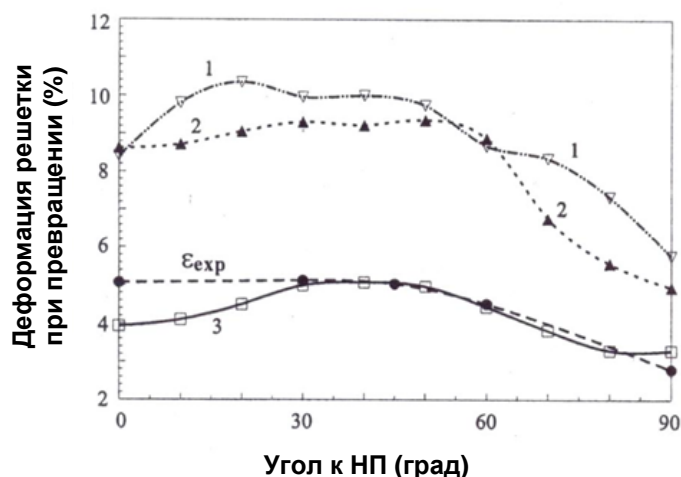


Рисунок 2.10 – Сравнение экспериментально определенной деформации превращения ϵ_{exp} и деформации, рассчитанной как: 1) максимальная деформация превращения методом смеси текстурных компонент $(110)[1\bar{1}0]B2$ и $(111)[1\bar{1}0]B2$ на основе вычислений монокристалла, 2) средняя деформация превращения для двух групп вариантов мартенсита, 3) расчет с использованием условия Тейлора, основанный на связности зерен в поликристаллическом материале (обратимая деформация) [20]

После горячей деформации и старения сплава Ti-50.45 ат.%Ni текстура похожа на текстуру α – фибровая I. Высокая интенсивность у компоненты текстуры $\{112\}\langle 110\rangle$, другие компоненты $(001)[110]$ and $(332)[\bar{1}\bar{1}0]$ с меньшей интенсивностью (рисунок 1.11). В этом случае измеренная деформация выше, чем рассчитанная во всех направлениях, но их поведение одинаково при изменении угла к направлению прокатки [36].



Рисунок 2.11 – Обратимая деформация горячедеформированного (при 723K) и состаренного (при 723K) сплава Ti-50.45 ат.%Ni [36]

1.3 Термомеханическая обработка и ее влияние на текстуру СПФ Ti-Ni

Термомеханическая обработка (ТМО) позволяет управлять функциональными свойствами СПФ Ti-Ni за счет формирования в сплаве благоприятной текстуры и структуры. Как было показано выше, изменение текстуры СПФ Ti-Ni приводит к значительным изменениям функциональных свойств, поэтому ее формирование при различных ТМО режимах будет рассмотрено в этой главе.

В зависимости от технологического процесса могут появляться следующие типы текстуры: текстура рекристаллизации (обычно принято рассматривать как текстуру эталона), текстура деформации и отжига [38].

Авторами работы [38] текстура рекристаллизации была определена после отжига при температуре 500°C с последующей закалкой в воде, как $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$. Предполагается, что эта текстура может развиваться также в случае исходной закалки сплавов Ti-Ni.

Умеренная деформация при холодной прокатке не влияет на текстуру рекристаллизации аустенита, и после ХП с $\epsilon=30\%$ текстура аустенита остается $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle B2$ [38-40]. Однако в процессе холодной прокатки и последеформационного отжига могут появляться другие компоненты вместе с основной. Например, после ХП с $\epsilon=30\%$ и отжига при 500°C (30 мин) наблюдали две компоненты текстуры аустенита сплава Ti-49 ат.%Ni: основная $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ и вторая $\{001\}\langle 110\rangle$ [40].

Интенсивная холодная прокатка приводит к формированию многокомпонентной текстуры. Например, α -фибровая II текстура B2 — $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle + \{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ — получена в Ti-45Ni-5Cu образце после холодной прокатки за несколько проходов с промежуточным отжигом при 500°C (10 мин) и финальным отжигом при 500°C (1.5 ч) [20]. Острота текстурной компоненты $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ выше, чем компоненты $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$, которая позволяет рассматривать текстуру главным образом как $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle B2$.

Прокатка и отжиг действуют на текстуру деформации так же, как на текстуру рекристаллизации. Обычно температура термообработки сплавов с памятью формы немного ниже температуры рекристаллизации, которая соответствует 500°C. В этом случае термообработка вызывает только возврат, не изменяя заметно распределение ориентаций кристаллов, поэтому текстура деформации сохраняется и влияет на характеристики эффекта памяти формы прокатанного образца. Так как в ходе прокатки, как правило, образцы подвергают промежуточному отжигу несколько раз, то текстура отжига также участвует в технологическом процессе. Поэтому контроль текстуры отжига также имеет большое значение при контроле окончательной текстуры СПФ TiNi [41].

Как уже говорилось, последеформационный отжиг после умеренной холодной прокатки (до 30%) не меняет текстуру аустенита. Но при интенсивной ХП текстура зависит от температуры ПДО.

В работе [41] было проанализировано влияние температуры отжига на текстуру аустенита. Текстура сплава Ti-50.5Ni-0.4Fe после холодной прокатки и отжига при 400°C определена как γ – фибровая $\{111\}\langle 110 \rangle + \{111\}\langle 112 \rangle$. Температура 400°C ниже температуры рекристаллизации, поэтому текстура деформации сохраняется, структура с высокой плотностью дислокации (хотя и с термическим их перераспределением) [41].

Повышение температуры до 600 °C развивает $\{221\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ В2 текстуру. Температура 600°C немного выше температуры рекристаллизации, и в этом случае формируются зерна субмикронного размера [41]. После последующего нагрева при 1000°C текстура состоит из двух компонент $\{332\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\{111\}\langle 0\bar{1}1 \rangle$, и эта текстура сопровождается интенсивным ростом рекристаллизованного зерна.

В случае горячей прокатки (ГП) образцы, вырезанные вдоль направления прокатки из горяче прокатаного листа Ti-Ni, имели текстуру аустенита $\{112\}\langle 110 \rangle$ [42].

Текстура $\{111\}\langle 0\bar{1}1 \rangle$ определена в сплаве Ti-49.2 ат.%Ni после отжига при 400°C и финального отжига после 50% ГП [37].

Образцы Ti-50.5 ат.%Ni после ГП при температуре, не превышающей 1000°C, и последующего отжига, прокатки при 500°C и закалки от 800°C в воде обладали текстурой аустенита $\{110\}\langle 110 \rangle$ [26].

Продолжительный отжиг меняет текстуру аустениту. В случае сплава Ti-51.5 ат.%Ni после прокатки, отжига при 820°C (10 мин) и старения при 500°C (1.5 ч) текстура В2 представляла собой $(111)[\bar{1}\bar{1}2]$, но после отжига при 500°C (5 ч) и старения при тех же условиях текстура В2 была $(111)[\bar{2}\bar{1}3]$ [25]. Текстура сплава Ti-50.45 ат.%Ni после горячей прокатки и старения при 500°C (10 ч) была $\{112\}\langle 110 \rangle$ и $\{001\}\langle 110 \rangle$ [36].

Решетка В19'-мартенсита в сплавах Ti-Ni моноклинная, поэтому ее текстурный анализ затруднителен. Для упрощения текстурного анализа в этом случае полюсные фигуры чаще сравнивают со стандартными проекциями для кубической решетки, что вносит некоторую ошибку и некорректное определение текстуры [19, 43].

Как уже упоминалось выше, одной компоненте текстуры аустенита соответствуют 12 мартенситных вариантов. Поэтому даже когда текстура не изменяется, текстура мартенсита может меняться. Например, мартенситные варианты изменяются в случае холодной прокатки с низкой степенью деформации при неизменной текстуре аустенита [38]. Текстура В19' мартенсита включает следующие варианты: 3, $(120)[\bar{2}11]$, и 5, $(120)[00\bar{2}]$, после холодной прокатки, которые заменяются 2, $(10\bar{2})[211]$, 4, $(10\bar{2})[\bar{2}1\bar{1}]$ и

6, $(10\bar{2})[0\bar{2}0]$ вариантами после последеформационного отжига [38]. Однако все эти варианты мартенситной текстуры соответствуют одной $\{111\}\langle 110\rangle$ компоненте текстуры аустенита.

1.4 Влияние ТМО и исходного фазового состояния на структуру и функциональные свойства сплавов Ti-Ni

Пластическая деформация прокаткой (ПД) с последеформационным отжигом (ПДО) позволяют сформировать различное структурное состояние. Преимуществом данной ТМО является относительная простота реализации.

Основными требованиями, предъявляемыми к режимам ТМО, являются: (1) формирование нано и ультрамелкозернистой структуры, обеспечивающей высокий комплекс функциональных свойств; (2) формирование однородной по всему объему образца структуры, обеспечивающая стабильность функциональных свойств; (3) низкая повреждаемость сплава в процессе ИПД.

В результате ИПД прокаткой со степенями деформации $\epsilon > 0.5$ в СПФ Ti-Ni возникает смешанная нанокристаллическая и аморфная структура. Последеформационный отжиг приводит к нанокристаллизации аморфной фазы с образованием новых мелких нанозерен и укрупнению размера уже имеющихся нанокристаллических зерен.

Способность сплавов Ti-Ni к аморфизации может быть обусловлена следующими факторами: низкие упругие модули при температуре деформации ($G=50$ МПа), которые обуславливают низкую свободную энергию аморфной фазы [44]; не происходит разупрочнение и расслоение сплава на кластеры с повышенной концентрацией Ni или Ti, следовательно, нет нанокристаллизации отдельных металлов; высокая энергия активации рекристаллизации [45].

Исходный фазовый состав СПФ Ti-Ni, степень и схема деформации влияют на степень аморфизации сплава, рисунок 1.12. Так, после холодной деформации прокаткой с истинной деформацией $\epsilon=1.2$ количество аморфной фазы в сплавах Ti-50.8 ат.%Ni (TiNi-I) и Ti-50.0 ат.%Ni (TiNi-II) выше, чем в случае деформации по схеме сжатия. При сравнении степени аморфизации сплавов с различными мартенситными точками (разной концентрацией), оказалось, что склонность к аморфизации возрастает с повышением точки M_n относительно температуры деформации (с повышением концентрации Ni в сплаве) [46-48], что объясняется большей степенью несовершенства кристаллической решетки мартенсита (наличие границ мартенситных двойников) и предмартенситной

структур в отличие от стабильного аустенита. Так, сплав Ti-50.8 ат. %Ni аморфизуется сильнее, чем сплав Ti-50.0 ат. %Ni при одних и тех же условиях деформации.

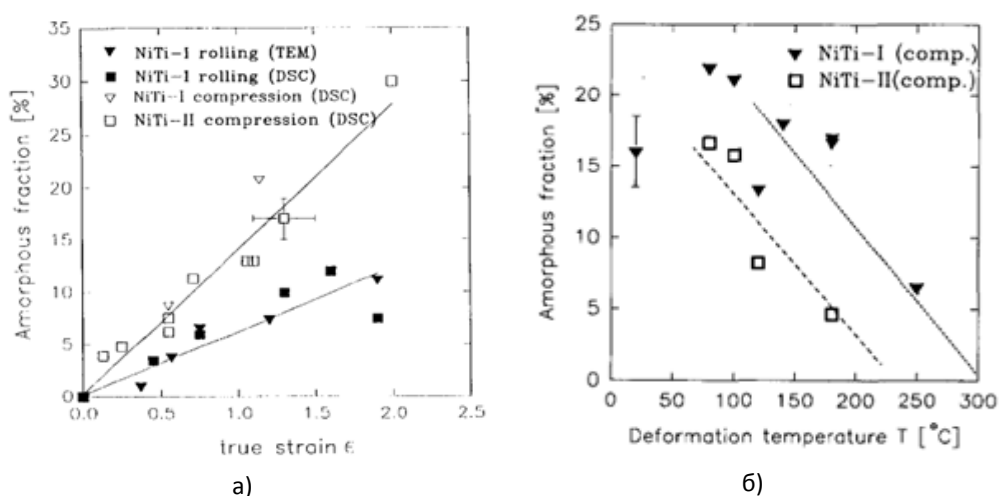
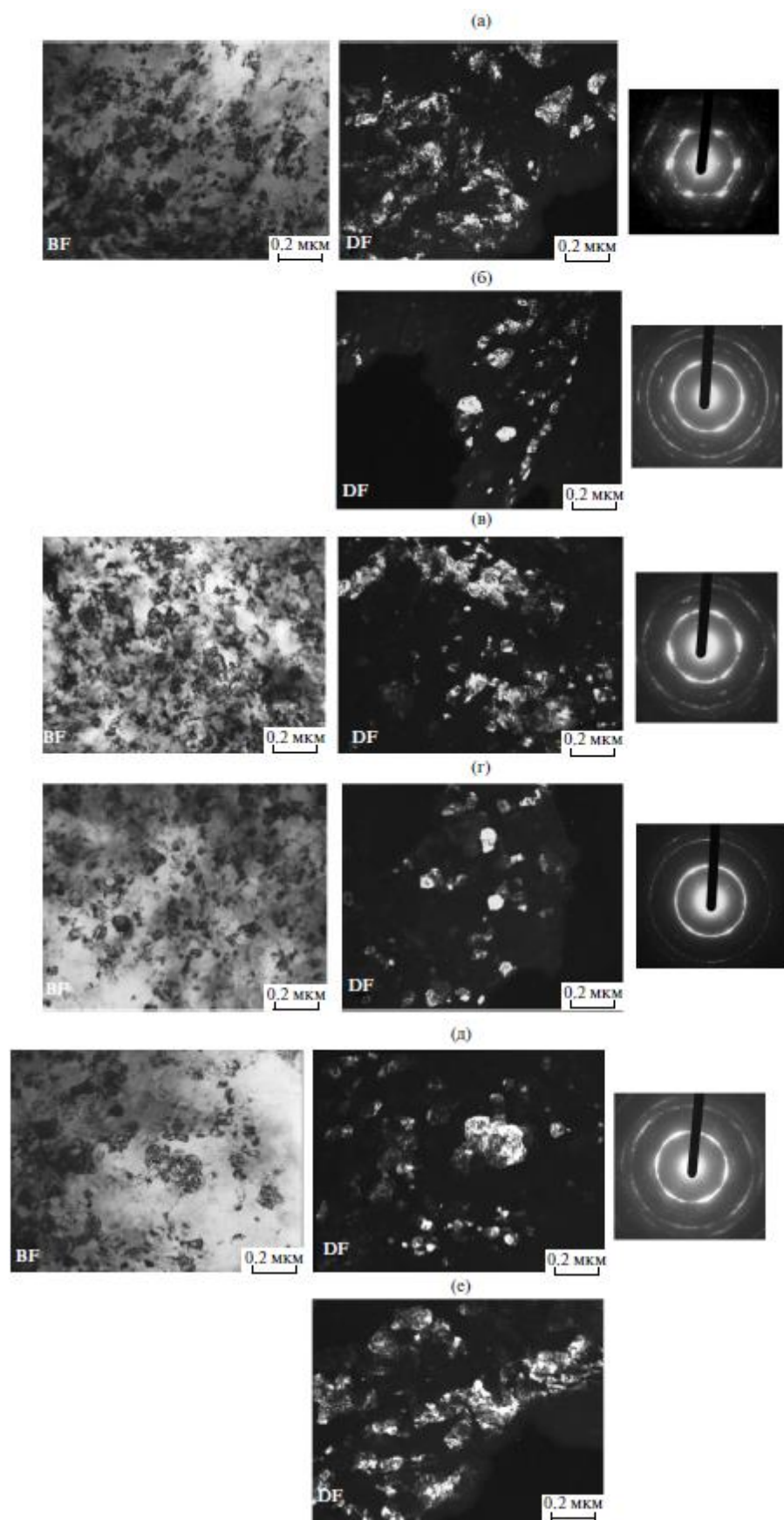


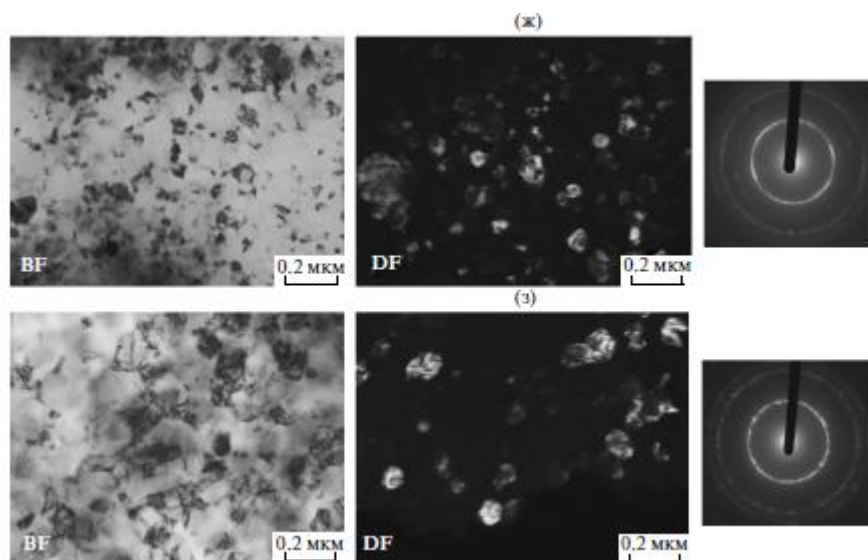
Рисунок 2.12 – Зависимость степени аморфизации сплава Ti-Ni от степени ИПД и температуры [46]

Повышение температуры деформации уменьшает степень аморфизации в высокотемпературных (аустенитных) и низкотемпературных (мартенситных) СПФ Ti-Ni [46]. И уже при повышенных температурах, в области стабильного аустенита, аморфизация не наблюдается, подавляется смещением температур деформации к высоким и вовлечение в механизм деформации диффузионных процессов [46, 48].

Как уже упоминалось выше, к числу наиболее применимых режимов ТМО, позволяющих получить ультрамелкозернистую и нанокристаллическую структуры, относится интенсивная холодная прокатка с последующим последеформационным отжигом.

В работе [2] исследовали структуру сплава Ti-50.26 ат. %Ni, подвергнутого пластической деформации прокаткой в широком диапазоне истинных степеней деформации ($e=0.35-1.9$) при комнатной температуре за несколько проходов. ПДО проводили в интервале температур 200 – 500 °C, 1 ч и при 700° C, 30 мин (контрольная обработка, соответствующая рекристаллизованному состоянию В2 – аустенита).





а, б – $e = 0.3 + 400^{\circ}\text{C}$; в – $e = 0.75 + 400^{\circ}\text{C}$; г – $e = 1.5 + 400^{\circ}\text{C}$; ж – $e = 1.9 + 400^{\circ}\text{C}$;
з – $e = 1.9 + 450^{\circ}\text{C}$ [2]

Рисунок 2.13 - Структура и электронная дифракция сплава Ti-50.26 ат.% Ni после холодной деформации прокаткой и отжига:

Как показало электронномикроскопическое исследование [2], в сплаве Ti-50.26 ат.% Ni в результате ПД с умеренной деформацией ($e=0.30 + 400^{\circ}\text{C}$, 1 час) в мартенсите возникает развитая дислокационная субструктура мартенсита и аустенита. Наблюдаются в основном микронные и субмикронные области полигонизованной субструктуры, состоящие из близко ориентированных субзерен. Местами наблюдаются отдельные фрагменты и даже нанозерна. Везде присутствует высокая плотность дислокаций, рисунок 1.13.

Увеличение степени деформации до $e=0.75 + 400^{\circ}\text{C}$ приводит к появлению смеси полигонизованной субструктуры (ПСС) и нанокристаллической структуры (НКС), причем доля НКС сравнима с ПСС. Области ПСС существуют в виде островков субмикронного размера в окружении НКС. То есть фактически присутствует смесь НКС и ПСС структур. Это свидетельствует о том, что непосредственно после деформации исходные области с высокой плотностью дислокаций, в которых произошла полигонизация при отжиге, имели такую же морфологию в виде субмикронных островков в смешанной аморфной и нанокристаллической матрице. Максимальная разориентировка полигонизованной субструктуры с увеличением степени деформации увеличивается.

Пластическая деформация со степенью $e=1.0 + 400^{\circ}\text{C}$ приводит к смеси НКС и ПСС, общая картина похожа на наблюдаемую в случае $e=0.75 + 400^{\circ}\text{C}$, но доля НКС выше, рисунок 1.13.

После $e=1.5 + 400^{\circ}\text{C}$ наблюдается в основном НКС, но присутствует и ПСС, хотя ее доля невелика и не играет определяющей роли. ПСС представляют собой островки, состоящие из нескольких элементов – субзерен с высокой плотностью дислокаций внутри. НКС занимает основной объем.

Деформация $e=1.9 + 400^{\circ}\text{C}$ приводит к почти полностью нанокристаллической структуре В2-аустенита (с кристаллами R-фазы внутри зерен В2-аустенита). Средний размер зерна 30-60 нм. С увеличением температуры отжига до 450°C размер зерна аустенита увеличивается до 90 нм, рисунок 1.13.

Следовательно, с ростом степени деформации увеличивается доля нанокристаллической структуры по сравнению с полигонизованной.

1.4.1 Связь структуры и «статических» функциональных свойств

Функциональные свойства СПФ Ti-Ni структурно-чувствительные, поэтому изменение размера зерна приводит к заметному изменению величин обратимой деформации и реактивного напряжения, а также механического поведения сплава.

Максимальное значение полной обратимой деформации ($\varepsilon_{r,l}^{max}$) (при испытании на растяжение) сплава Ti-50.0 ат.%Ni после (НТМО и ПДО) значительно превышает значение $\varepsilon_{r,l}^{max}$, достигнутое в рекристаллизованном сплаве, подвергнутом контрольной обработке (ПДО при 700°C). Умеренная холодная прокатка ($e=0.3$ и 0.88) и ПДО при температурах 300 и 400°C приводят к формированию развитой полигонизованной субструктуры аустенита со средним размером субзерна около 40-100 нм и полной обратимой деформации $\varepsilon_{r,l}^{max} = 6.5-7.0 \%$ (рисунок 1.14). Переход к интенсивной пластической деформации с истинной деформацией $e=1.9$ и ПДО при 400°C , 1ч увеличивает обратимую деформацию до 8% (рисунок 1.14) [49].

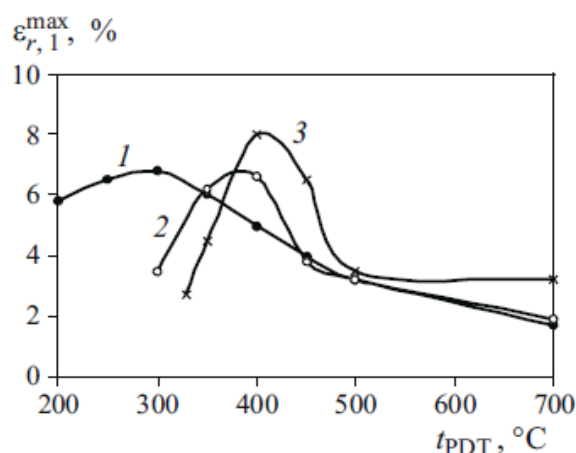


Рисунок 2.14 – Зависимость полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{\text{max}}$ сплава Ti-50.0 ат.%Ni от температуры ПДО после НТМО с деформацией: (1) $e=0.30$; (2) $e=0.88$; (3) $e=1.9$ [49].

Следовательно, чем выше степень истинной накопленной деформации e , тем выше величина обратимой деформации $\varepsilon_{r,l}^{\text{max}}$. Однако максимальный ресурс деформации решетки при мартенситном превращении, рассчитанный в главе 1.2.2, имеет обратную тенденцию: достигает максимума в случае формирования мартенсита из рекристаллизованной структуры аустенита [50]. Это отличие может быть обусловлено разностью между дислокационным пределом текучести и фазовым пределом текучести ($\Delta\sigma$) [1, 4, 51-53]. Чем больше $\Delta\sigma$, тем больше обратимая деформация (меньше остаточная деформация) [54].

Силовой характеристикой СПФ Ti-Ni является реактивное напряжение (σ_r), генерируемое сплавом при нагреве в заневоленном состоянии после цикла нагружения-разгрузки. Кривая зависимости максимального реактивного напряжения σ_r^{max} от температуры ПДО сплавов Ti-50.0 ат.%Ni и Ti-50.26 ат.%Ni имеет схожий вид с кривой зависимости $\varepsilon_r^{\text{max}}$. Максимумы $\varepsilon_{r,l}^{\text{max}}$ и σ_r^{max} сходятся при температуре ПДО 350-450°C в случаях полигонизованной субструктуры ($e=0.30$) и нанокристаллической структуры ($e=2.0$) (рисунок 1.15а, б) [5, 49, 55].

Таким образом, сочетание высоких функциональных свойств ($\varepsilon_{r,l}^{\text{max}}$ и σ_r^{max}) сплава Ti-50.0 ат.%Ni результат термомеханической обработки, включающей пластическую деформацию ($e=1.9$) с ПДО при 350-450°C и приводящей к формированию нанокристаллической структуре с размером зерна 50-80 нм после ПДО 400°C [49].

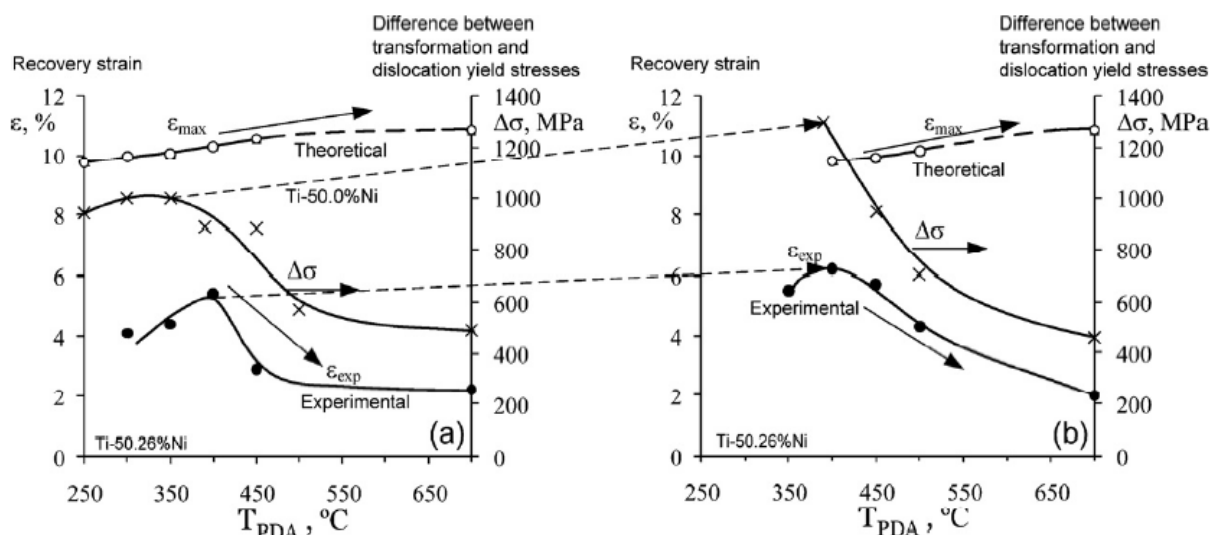


Рисунок 2.15 – Максимальная обратимая деформация (теоретическая и экспериментальная) и разница между фазовым и дислокационным пределом текучести в зависимости от температуры ПДО для (а) полигонизованной структуры ($e=0.30$) и (б) нанокристаллической ($e=2.0$) сплава Ti-50.26 ат.%Ni [5].

Другими силовыми характеристиками СПФ Ti-Ni являются предел текучести и предел прочности. Интенсивная пластическая деформация приводит к существенному увеличению предела текучести и предела прочности по сравнению с исходным крупнозернистым состоянием (КЗ) [56-60]. Результаты работы [61] показали, что изменение дислокационного предела текучести σ_T СПФ Ti-Ni с размером зерна в диапазоне 60-20 мкм описывается классическим соотношением Петча-Холла:

$$\sigma_T = \sigma_0 + K_v d^{-1/2} \quad (8)$$

где d – средний размер аустенитного зерна, σ_T - дислокационный предел текучести, σ_0 - напряжение трения кристаллической решетки, K_v - постоянная (характеризующая способность границы передавать напряжение от зерна к зерну [59]).

Дислокационный предел текучести увеличивается от 500 до 2000 МПа при уменьшении размера зерна от КЗ до 20 нм. Причем для сплава Ti-50.6 ат.%Ni с размером зерна в диапазоне 60 мкм – 20 нм коэффициент K_v равен $686,3 \text{ МПа} \cdot \text{нм}^{1/2}$. Отметим, что чем меньше размер зерна аустенита, тем больше приближение величины дислокационного предела текучести σ_T к величине предела прочности σ_b , и уже когда размер зерна меньше 20 нм рост σ_T не наблюдался. Следовательно, классический закон Петча-Холла действует, когда размер зерна СПФ Ti-Ni не меньше некоторого критического размера (в данном

случае 20 нм), а затем соотношение описывается «обратным» законом Холла-Петча [59, 62, 63].

Зависимость фазового предела текучести σ_{np} от размера зерна d в нанокристаллическом состоянии имеет ту же тенденцию: фазовый предел текучести увеличивается с уменьшением размера зерна аустенита [8]. Например, уменьшение размера зерна от 300 до 20 нм сплава Ti-50.6 ат.%Ni приводит к увеличению фазового предела текучести от 250 до 450 МПа. Однако зависимость фазового предела текучести от размера зерна определяется соотношением $\sigma_{np} \sim d^{-1}$. При уменьшении размера зерна ниже некоторого критического значения (меньше 15 нм) наблюдается блокировка деформационно-индуцированного превращения B2→B19' и площадка фазовой текучести σ_{np} не наблюдается [61].

Увеличение предела прочности сплавов Ti-Ni сопровождается снижением пластичности. Увеличение температуры отжига (увеличение размера зерна) приводит к снижению прочности и повышению пластичности. Однако в работе [61] была обнаружена высокая пластичность (70%) сплава Ti-50.6 ат.%Ni с размером зерна около 300 нм (после равноканального углового прессования, РКУП) при уровне прочности – 1200 МПа.

Дислокационный предел текучести и предел прочности заэквиватомных сплавов Ti-Ni выше, чем эквиватомных за счет выделения фазы старения Ti_3Ni_4 , которая служит барьером движению дислокаций [5].

Таким образом, формирование нанокристаллической структуры в сплавах Ti-Ni при последедеформационном отжиге позволяет получить более высокий «дислокационный» предел текучести (1500 – 1600 МПа и более в нестареющем и до 1900 МПа в стареющем), чем в случае полигонизованной субструктуры (1100 – 1200 МПа в обоих сплавах); разность между дислокационным и фазовым пределами текучести сплава с нанокристаллической структурой также выше. Совокупность этих факторов определяет более высокий ресурс реактивного напряжения и полностью обратимой деформации в нанокристаллическом сплаве, особенно в стареющем [5].

1.4.2 Влияние температуры и скорости деформации на механическое поведение сплавов Ti-Ni в крупнозернистом, ультрамелкозернистом и нанокристаллическом состояниях

Высокая пластичность СПФ Ti-Ni с размером зерна около 300 нм, полученная в работе [61], предполагает существование сверхпластического поведения сплавов, поэтому

интересно изучить влияние размера зерна, температуры и скорости деформации на механическое поведение СПФ Ti-Ni. Авторы работы [61] исследовали влияние температуры в диапазоне от комнатной до 500 °C, скорости деформации в диапазоне 10^{-3} – 10^{-4} с⁻¹ на механическое поведение стареющего сплава Ti-50.6 ат.%Ni в трех структурных состояниях: крупнозернистом (КЗ) (30-50 мкм), ультрамелкозернистом (УМЗ) (300 нм) и нанокристаллическом (НК) (30 нм).

Вид кривой деформации и прочностные характеристики, полученные при комнатной температуре по схеме растяжения и при различных скоростях деформации, не меняются для структурных состояний КЗ и УМЗ, что указывает на неизменность механизма деформации в обоих случаях. НК сплав при комнатной температуре деформируется с высоким коэффициентом упрочнения, без существенной равномерной деформации и разрушается до локализации деформации. При повышении температуры испытания до 400 °C вид кривой НК сплава становится схожим с кривой КЗ сплава при той же температуре. Во всех случаях отсутствует площадка фазового предела текучести. Предел текучести понижается с ростом температуры до 500 °C, а относительное удлинение до разрушения возрастает в сплавах с различным размером зерна. Интересно отметить, что в НК сплаве наблюдается более высокая пластичность и менее интенсивное падение напряжения на стадии локализации деформации, чем в КЗ и УМЗ состояниях, в случае последних, растет величина сосредоточенной деформации и, напротив, снижается величина равномерной составляющей пластической деформации [61].

Снижение скорости деформации с 10^{-3} до 10^{-4} с⁻¹ при повышенных температурах приводит к снижению предела текучести в 2 раза и уменьшению пластичности сплава с НК структурой, что связано с возможным ростом зерен в процессе деформации при низких скоростях деформации и высокой температуре [61]. Значительная скоростная чувствительность напряжения течения наблюдается в случае НК состояния.

При более высоких температурах изучение скоростной чувствительности проблематично, так как реализуется динамическая рекристаллизация. Так, динамическую рекристаллизацию сплава Ti-50.9 ат.%Ni со средним размером зерна 50-80 мкм наблюдали при температурах выше 650 и 700 °C и скоростями деформации 10^{-3} и 10^{-4} с⁻¹ соответственно, а динамический возврат при температуре 700 °C и скорости деформации 10^{-1} and 1 с⁻¹ [64, 65].

1.5 Усталостные свойства сплавов с памятью формы

Различают функциональную и структурную усталости сплава при циклических нагрузках. К «функциональной» усталости сплавов Ti-Ni относят эволюцию функциональных свойств (обратимой деформации, остаточной деформации, фазового предела текучести и энергии рассеяния в цикле нагрузка-разгрузка). К «структурной» усталости относят микроскопические повреждения, накапливаемые сплавом во время циклирования.

1.5.1 Функциональная усталость

1.5.1.1 Термическая усталость

При термоциклировании через весь интервал мартенситных превращений наблюдаются три основных момента.

Во-первых, существует ярко выраженное смещение характеристических температур превращения к низким после относительно небольшого числа циклов и подтверждается методами дифференциально сканирующей калориметрией, изменением электрического сопротивления [66, 67]. Причем большее смещение наблюдается для температур M_k и M_n по сравнению с A_n и A_k . Микроскопическое исследование [66] показало, что сдвиг температур связан с увеличением плотности дислокаций и с их взаимодействием. В работе Варлимонт и др. [68] выявлено влияние дефектов на рост кристаллов мартенсита под напряжением. Размер пластин мартенсита уменьшается вследствие торможения движения межфазных границ дефектами, а для преодоления препятствий требуется большая энергия, а следовательно, температура M_n понижается. Стоит заметить, что, чем выше характеристические температуры M_n и A_k СПФ Ti-Ni, тем больше их смещение при циклировании [69].

Величина смещения зависит не только от химического состава сплава [69], но также от структурных особенностей, то есть от ТМО [70].

Также дифференциальная сканирующая калориметрия выявляет уширение пика мартенсита в отличие от пика аустенита и сужение последнего с числом циклов.

Во-вторых, появление стадийности превращения ($A \rightarrow R \rightarrow M$) при охлаждении [66, 71]. При снижении температуры M_n термодинамически выгодно появление R-фазы при охлаждении. При термоциклировании характеристические температуры R_n и R_k

увеличиваются примерно на 21 и 16 К соответственно, то есть пик сдвигается и уширяется, что связывают также с увеличением плотности дислокаций.

В-третьих, изменение энтальпии превращения, что является результатом трех вкладов: (1) химическая энтальпия превращения или внутренняя теплота превращения; (2) упругая энтальпия; (3) работа необходимая для перемещения межфазной границы через препятствия. Первые два вклада являются обратимыми, в то время как последний необратимый [72]. Уменьшение ΔH^M значительно быстрее, чем ΔH^A в процессе термоциклирования [70]. Работа [70] показала, что постоянная разница в энтальпиях прямого и обратного превращения связана с различиями в пути превращения. Кроме того эта разница в энтальпиях чаще отражает изменения межфазной энергии превращений, вызванных дислокациями [66]. Однако необходимо учесть, что в первом цикле испытаний ΔH^M отражает энтальпию мартенситного превращения, при последующем термоциклировании формирование R-фазы вносит вклад в величину ΔH^M . С учетом этого более уместно рассматривать ΔH^{M+R} . Сравнение изменения величин ΔH^A и ΔH^{M+R} показало их одинаковое монотонное снижение с увеличением числа циклов [66].

1.5.1.2 Механическая усталость

При механоциклировании СПФ Ti-Ni наблюдается некоторое изменение кривой нагружение-разгружение: (1) смещение вправо по оси деформации, то есть накопление остаточной деформации, (2) снижение фазового предела текучести и (3) уменьшение петли гистерезиса. Причем это изменение экспоненциально: в первых циклах испытания наблюдается резкое изменение поведения, в последующих – стабилизация [73]. Основной причиной этих изменений, как и в случае термической усталости, является увеличение количества дефектов и накопление остаточного мартенсита. Другой возможной причиной, хотя незначительный вклад, является температура испытания близкая к A_k . Хорошо известно, что даже при квазистатических условиях петля замыкается только при $T \geq A_k$ [74].

Причем, чем выше амплитуда прикладываемого напряжения, тем сильнее скорость и степень изменения параметров диаграммы деформации (большое количество дислокаций и остаточного мартенсита). С повышением амплитуды нагрузки увеличивается плотность дислокаций, препятствующих обратному мартенситному превращению за счет увеличения силы трения при движении межфазной границы [75-77].

В свою очередь остаточный мартенсит, оказывает препятствие движению фронта превращения, что приводит к уменьшению обратимой деформации, а следовательно, к увеличению остаточной деформации при циклировании и смещению кривых деформаций вправо [74]. С другой стороны, с увеличением плотности дислокаций при механоциклировании создаются дальние поля напряжений, которые в свою очередь являются источниками ранних зарождений мартенсита [74], а следовательно, могут служить причиной снижения фазового предела текучести [78]. Другими словами, остаточные напряжения в матрице, связанные с остаточным мартенситом, суммируются в свою очередь с внешним напряжением, необходимым для начала превращения $A \rightarrow M$ в следующем цикле. Поэтому в последующих циклах необходимо уже меньшее по величине внешнее напряжение для инициирования мартенситного превращения, то есть фазовый предел текучести уменьшается [74].

Другим возможным индикатором накопления мартенсита и, таким образом, остаточной деформации может служить модуль упругости ($E_{упр}$) материала. Для нитинола модуль аустенита выше на $\sim 50\%$ модуля мартенсита [74, 79, 80]. Изменение угла наклона упругой области кривой $\sigma(\epsilon)$ может указывать на увеличение количества остаточного мартенсита СПФ Ti-Ni при циклических испытаниях.

Следует учитывать также ориентированные микронапряжения от развивающейся дислокационной субструктуры, способствующие формированию мартенсита под напряжением путем уменьшения фазового предела текучести [73].

Изменение петли гистерезиса, ее сужение, связано с уменьшением рассеянной энергии при мартенситном превращении [81].

Таким образом, функциональная усталость связана с увеличением плотности дислокаций [77], или стабилизацией вариантов мартенсита [82, 83], или комбинации этих процессов [84, 85].

Одним из путей решения проблемы циклической нестабильности является повышение критического напряжения сдвига НКС (истинного предела текучести). Чем выше предел текучести, тем при более высоких напряжениях включается процесс пластической деформации, а следовательно, тем меньше величина остаточной деформации. Существует несколько методов повышения дислокационного предела текучести: нанокogerентная фаза старения, уменьшение размера зерна, формирование предпочтительной текстуры и упрочнение дислокационной субструктурой. Старение приводит к формированию когерентных частиц Ti_3Ni_4 , которые в целом положительно влияют на стабильность СПФ Ti-Ni [86-89]. Однако фаза старения приводит к уменьшению температур превращения. Увеличение размера фазы старения до десятков

нанометров несколько увеличивает температуры превращения, но они по-прежнему остаются низкими. В случае же эквиатомных нестареющих сплавов, повышение дислокационного предела текучести удастся добиться уменьшением размера зерна до нанокристаллического [3, 90-93].

1.5.1.3 Зависимость изменения остаточной деформации от ориентировки кристалла

Как было показано выше, величины обратимой и остаточной деформаций зависят от ориентации кристаллов СПФ Ti-Ni [94]. Однако остается не ясным какое влияние ориентация кристалла оказывает на стабильность и степень накопления необратимой деформации при циклировании. В своей работе [94] авторы состарили монокристаллы сплава Ti-50.9 ат.%Ni в различных направлениях под нагрузкой. Старение под нагрузкой приводит к выделению ориентированной фазы старения Ti_3Ni_4 и к увеличению стабильности свойств, и уменьшению величины накопленной остаточной деформации. Монокристаллы, состаренные под напряжением 150 МПа в направлениях [111] и [110], показали наиболее высокую стабильность фазового предела текучести и низкую величину остаточной деформации по сравнению с монокристаллом, состаренным в направлении [321]. Следовательно, высокая стабильность свойств при циклировании может быть достигнута благодаря развитию благоприятной текстуры в СПФ Ti-Ni, например, в направлениях [111] и [110] [94].

1.5.2 Структурная усталость

Влияние накопленных повреждений во время испытаний на циклическую усталость связано с ростом сформированных поверхностных трещин. Царапины, включения, ямки на поверхности образцов являются концентраторами напряжений, которые служат местами зарождения и роста усталостных трещин. Предварительная обработка поверхности приводит к повышению долговечности материала [95]. Известно, чем выше прочностные характеристики сплава, тем меньше скорость зарождения поверхностных трещин [91]. Таким образом, скорость зарождения трещин в нанокристаллическом материале меньше, чем в случае крупнозернистых.

С другой стороны, способность материала с памятью формы к формированию мартенсита под напряжением около концентраторов напряжения, способствует

релаксации напряжений, что в свою очередь увеличивает сопротивление росту усталостных трещин. Сопротивление росту усталостных трещин повышается с понижением температуры, так как скорость распространения трещин в мартенсите и аустените различна. В работе [96] было показано, что порог усталости выше в мартенсите по сравнению с аустенитом. Однако не стоит забывать о том, что стабилизация мартенсита при циклировании будет локально снижать потенциал микроструктуры релаксировать напряжение и поэтому может пагубно влиять на долговечность [97].

Также, Даумонд и др [98] показали, что механизм деформации сплава двойникованием перед трещиной также может тормозить ее рост.

1.6 Функциональная долговечность сплавов Ti-Ni

В данном разделе рассмотрим влияние различных факторов на функциональную долговечность сплавов Ti-Ni: амплитуда внешнего напряжения, температура испытания, структура.

В работах [73, 74, 93] было показано, что с увеличением амплитуды прикладываемых напряжений $\Delta\sigma$ или деформаций $\Delta\varepsilon$ долговечность СПФ Ti-Ni уменьшается. Например, при уменьшении амплитуды напряжения ($\sigma^{max}-\sigma^{min}$) с 700 до 600 МПа при механоциклировании по схеме растяжения количество циклов до разрушения рекристаллизованного сплава Ti-50.3 ат. %Ni увеличивается с 2089 до 5496 [73], а при уменьшении амплитуды деформации с $\Delta\varepsilon=5$ до 1 % при кручении число циклов до разрушения сплава Ti-50.0 ат. %Ni увеличивает с 10^2 до 10^5 [99].

Наибольшую долговечность сплава Ti-50.0 ат. %Ni наблюдали при циклировании при низких температурах (в области стабильного мартенсита). Долговечность при циклировании при высоких температурах (в области стабильного аустенита) в 100 раз ниже, что, возможно, связано с различной скоростью распространения трещин в мартенсите и в аустените СПФ Ti-Ni, как говорилось выше [99].

Результаты работы [91] показали, что наименьшая долговечность наблюдается в случае полностью рекристаллизованного СПФ Ti-Ni, как результат низкого предела текучести и высокой вероятности развития пластической деформации (образование новых дислокаций и их взаимодействие).

Особый интерес представляют СПФ Ti-Ni с нанокристаллической структурой. С одной стороны, более высокая прочность наноструктурных материалов снижает риск зарождения трещины на гладкой поверхности образца, что приводит к повышению

предела выносливости. Однако с другой стороны, большое количество границ зерен в наноструктурных материалов облегчает распространение трещин, освобождая упругую энергию, связанную с накоплением дислокаций на тройных стыках, в результате чего уменьшается извилистости пути трещины и уменьшается ΔK_{th} . Иными словами, долговечность наноструктурных металлических материалов выше, чем крупно или мелкозернистых, пока на их поверхности нет трещин.

Таким образом, увеличение предела выносливости представляет собой большое преимущество для наноструктурных материалов, но низкое сопротивление усталости росту трещин может ограничить область их применения.

В работе [3] показаны результаты усталостных испытаний сплава Ti-50.26 ат.%Ni в закаленном, полигонизованном, частично наносубзеренном и нанокристаллическом, и полностью нанокристаллическом состоянии после умеренных и интенсивных степеней деформаций прокаткой (логарифмическая деформация $e=0.25, 1$ и 2) и последующим отжигом при 400°C , 1 час. Испытания проводили по схеме свободного восстановления формы, рисунок 1.16 [3].

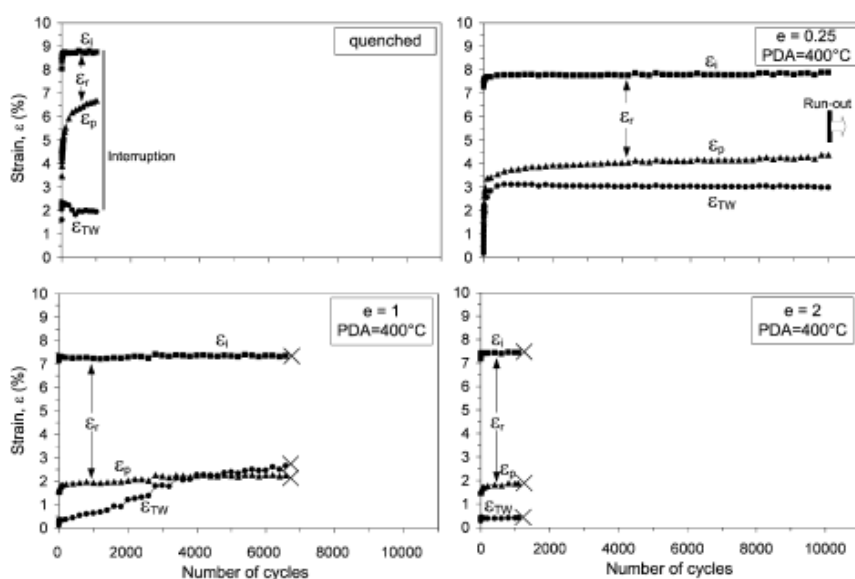


Рисунок 2.16- Долговечность сплава Ti-50.26%Ni после различных степеней холодной прокатки [3]

С повышением степени деформации от закаленного состояния до $e=0.25$ ведет к увеличению числа циклов до разрушения N_f , но дальнейшее увеличение $e=1$ до 2 приводит к значительному уменьшению N_f , что возможно связано с увеличением количества дефектов в сплаве после холодной прокатки.

1.7 Залечивание структурных дефектов сплава Ti-Ni

Залечивание структурных дефектов может служить одним из методов повышения долговечности и усталостной стабильности СПФ Ti-Ni. Существуют различные методы залечивания: (1) в процессе циклирования, хотя они связаны, как правило, с полной остановкой испытания и кратковременным нагревом; (2) в процессе ТМО, то есть различные условия деформирования сплава Ti-Ni.

Например, сплав Ti-50.8 ат.%Ni с размером зерна 50 нм был подвергнут циклической нагрузке при $50^{\circ}\text{C} > A_k$, затем образец помещался в масло, предварительно разогретое до температуры в интервале $100 \leq T \leq 300^{\circ}\text{C}$ (на 5 мин), после чего циклирование возобновлялось. В работе наблюдали, что функциональная усталость уменьшалась (на 50%) с увеличением температуры залечивания. Стоит отметить, что процессы восстановления проводили при температуре выше $0.3-0.4T_{nl}$ (температура перерекристаллизации), но кратковременный нагрев не приводил к аннигиляции дислокаций, образованных при механоциклировании, но количество остаточного мартенсита уменьшалось [97].

В работе [6] в качестве метода «залечивания» заменяли постепенно интенсивную холодную прокатку на теплую прокатку и последующий последеформационный отжиг при 400°C , 1 час для формирования наноструктуры сплава Ti-50.26 ат.%Ni в разных комбинациях: ХП(1.2), ХП(1.0)+ТП(0.2) и ХП(0.3)+ТП(0.9). Обратимая деформация и реактивное напряжение практически не изменились, однако их стабильность при циклировании уменьшалась с включением в схему ТМО теплой прокатки. В то же время количество циклов до разрушения после ТМО по режимам ХП(1.0) + ТП(0.2) и ХП(0.3) + ТП(0.9) увеличилось в 1.5 раза по сравнению с ХП(1.2). Поэтому этот метод может быть рассмотрен в дальнейшей работе с целью повышения долговечности сплава Ti-Ni.

Таким образом, наноструктурные сплавы Ti-Ni могут быть интересны с точки зрения материалов с высоким комплексом функциональных свойств, применяемых как в медицине, так и в технике. Однако к изделиям технического и медицинского назначения из сплавов Ti-Ni с памятью формы предъявляют следующие условия: высокая стабильность свойств и высокая долговечность при циклировании. Несмотря на это число работ, посвященных изучению влияния наноструктуры и текстуры сплава Ti-Ni на механическое поведение и долговечность, опубликовано недостаточно и целостного систематического представления они не обеспечивают.

А значит, в настоящий момент остаются существенные пробелы, не позволяющие в полной мере оценить и использовать их истинные возможности для практического

применения. Поэтому целью дальнейших исследований должно быть изучение влияния наноструктуры и текстуры В2-аустенита, формирующихся в результате ИПД и последеформационного отжига, и механической повреждаемости сплава на долговечность, функциональные свойства и их стабильность при циклических нагрузках.

2 Материалы и методы исследования

2.1 Исследованные сплавы и их обработка

В качестве объекта исследования были выбраны сплавы Ti-50.26 ат. %Ni и Ti-50.7 ат. %Ni, химический состав которых представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исследуемых сплавов (в масс. %).

Сплав	Ni	Ti	O	C	Mn, Si, Cr, Co, Mo, W,V	Nb, Al, Zr, Cu, Ta, Hf	Ag, Pb, Bi, Ca, Mg, Sn, Cd	Zn, Sb, Sr, Na, As, Be, Ba	Fe
Ti-50.26 ат. %Ni	55.32	Остальное	0.05	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05
Ti-50.7 ат. %Ni	55.6	Остальное	-	-	-	-	-	-	-

Исследуемый сплав Ti-50.26 ат. %Ni получали в виде проволоки диаметром 1 мм после холодного волочения при комнатной температуре. В соответствии с сертификатом поставщиков «SAES GETTERS» (США) критические температуры соответствовали $A_n=74^{\circ}\text{C}$ и $A_k=91^{\circ}\text{C}$. A_n , A_k – начала и окончания обратного мартенситного превращения при нагреве. Сплав Ti-50.26 ат. %Ni заэквипотенциальный и служит в качестве материала для термочувствительных элементов. При комнатной температуре сплав имеет структуру B19'-мартенсит с моноклинной решеткой.

Для устранения влияния предыстории перед термомеханической обработкой проводили гомогенизирующий отжиг при 700°C , 1 час в электрической печи (PYRADIA) с последующим охлаждением в воде.

Проволоку подвергали ИПД прокаткой при комнатной температуре за несколько проходов (4-6 проходов в зависимости от степени деформации) на четырехвалковом лабораторном прокатном стане FENN. Натяжение при прокатке соответствовало 10% от истинного предела текучести материала, скорость прокатки составляла 10 мм/с, истинную деформацию рассчитывали по формуле:

$$e = \ln \frac{h}{d} \quad (9)$$

где d – исходный диаметр проволоки, h – конечная толщина плющенко).

Полная накопленная истинная деформация составляла $\epsilon=0.75$, 1 и 1.2. Деформация $\epsilon=1.2$ была выбрана в качестве контрольной, после которой достигается наибольшая степень аморфизации сплава Ti-50.26 ат.%Ni в ходе интенсивной пластической деформации прокаткой при комнатной температуре из диапазона выбранных ϵ . Более высокие степени деформации ($\epsilon>1.2$) приводили к высокой повреждаемости сплава при холодной прокатке, а следовательно, возможно, к чрезвычайно низкой долговечности сплава.

Теплую прокатку (ТП) проводили при 150°C, что соответствует $\sim 0.3T_{пл}$. Выбор температуры теплой прокатки был основан на результатах предыдущих исследований влияния температуры ТП на функциональные свойства СПФ Ti-50.26 ат.%Ni [100]: высокие температуры ТП по режиму ХП(1)+ПО+ТП(0.2) приводили к значительному снижению величины реактивного напряжения, а также такие условия гарантировали деформирование в состоянии стабильного аустенита.

Теплую прокатку осуществляли на четырехвалковом лабораторном прокатном стане *FENN* нагревом проволоки постоянным электрическим током. Так как электросопротивление сплавов Ti-Ni высокое (60-100 мкОм•см [101]), поэтому нагрев осуществляли при умеренных плотностях тока порядка 1А/мм². Система нагрева состоит из источника тока (*Sorensen, DLM 40-15 Series*), который обеспечивает до $I=15A$ при $U=40V$. Постоянный ток пропускали непосредственно через движущийся со скоростью 10 мм/с образец. Подвод электрического тока осуществляли при помощи скользящего графитового электроконтакта, находящегося на расстоянии 50 см от очага деформации, а током непосредственно через деформирующие валки. Температура поверхности образца в непосредственной близости от очага деформации измеряли инфракрасным пирометром (*CT 20/1, Optris*), Рисунок 2.1.

Мониторинг параметров (скорость прокатки, натяжение, напряжение и температура) в реальном времени осуществлялся под управлением программы «*Labview*».

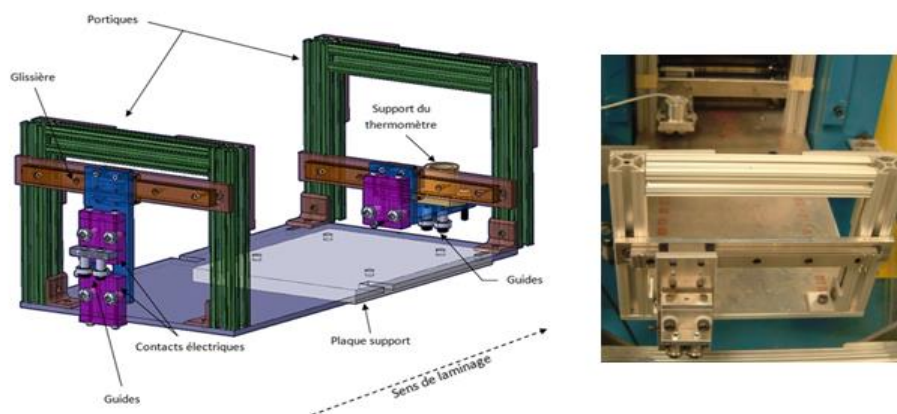


Рисунок 2.1 – Схематическое представление устройства для сохранения соответствия между инфракрасным датчиком и приводом [100]

Термомеханическую обработку (ТМО) проводили по следующим схемам (таблица 2.2):

-Режим 1, ХП $e=0.75$ (4 прохода), режим 2: $e=1$ (5 проходов) и режим 3: $e=1.2$ (6 проходов). Соответствующие обозначения режимов: **ХП(0.75)**, **ХП(1.0)**, **ХП(1.2)**;

Выбор таких степеней истинной деформации прокаткой ($e=0.75$, 1.0 и 1.2) был обоснован разной степенью аморфизации сплавов Ti-Ni, а следовательно, разным количеством нанокристаллической и наносубзеренной структур, формирующихся в ходе завершающей операции ТМО по всем режимам - последующего последеформационного отжига сплава при 400°C, 1ч.

Режим ХП(1.2) служил в качестве контрольного, так как из всего спектра использованных режимов, после данного достигается наибольшая степень аморфизации, а следовательно, может быть получено наибольшее количество нанокристаллической структуры.

Остальные режимы включали ХП, ТП и промежуточный отжиг (ПО) при 400°C, 1 ч в разных сочетаниях. Учитывая, что повышение температуры прокатки до 150°C неизбежно приведет к уменьшению степени аморфизации сплава Ti-50.26 ат.%Ni, для других режимов ТМО истинная деформация прокаткой составляла наибольшую из диапазона исследуемых ($e=1.2$) с целью дальнейшего сравнения полученных свойств с контрольной обработкой ХП(1.2).

-Режим 4, ХП $e=1$ (5 проходов) + ПО + ХП $e=0.2$ (один проход): **ХП(1)+ПО+ХП(0.2)**;

-Режим 5, ХП $e=1$ (5 проходов) + ПО + ТП $e=0.2$ (один проход):
ХП(1)+ПО+ТП(0.2);

ТМО по таким режимам позволяет сформировать смешанную, частично аморфную и нанокристаллическую структуру на первом этапе обработки ХП($e=1$). Предполагалось, что последующий промежуточный отжиг при 400 °С, 1 час приведет к нанокристаллизации аморфной фазы и росту зерен НКС и субзерен НСС, а дальнейшая ХП/ТП со степенью накопленной деформации $e=0.2$, возможно, сформирует более благоприятную текстуру сплава Ti-50.26 ат.%Ni. Последний проход ХП/ТП с $e=0.2$, возможно, приведет к уменьшению размера наносубзерна по сравнению с ХП(1.0), а дополнительная тепловая энергия к уменьшению степени повреждаемости сплава в ходе ИПД по сравнению с ХП(1.2).

-Режим 6, ТП $e=1$ (5 проходов) + ПО + ТП $e=0.2$ (один проход):
ТП(1)+ПО+ТП(0.2);

-Режим 7, ТП $e=1.2$ (6 проходов): **ТП(1.2).**

ТМО по таким режимам позволят свести к минимуму повреждаемость сплава и возможно получить благоприятную текстуру.

Промежуточный отжиг (ПО) и последеформационный отжиг (ПДО) проводили при 400 °С, 1 час в электрической печи (PYRADIA) с последующим охлаждением в воду. Температура 400 °С и время были выбраны основываясь на результаты DSC и структурного анализа [100], при которых наблюдается нанокристаллизация аморфной фазы после деформации и не приводящие к заметному росту зерна аустенита.

Таблица 2.2 – Обозначения и схемы обработок сплава Ti-50.26 ат.%Ni

№	Схема ТМО	Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3	Шаг 4
1	ХП(0.75)	ХП, $e=0.75$	ПДО 400 °С, 1 ч	-	-
2	ХП(1.02)	ХП, $e=1$	ПДО 400 °С, 1 ч	-	-
3	ХП(1.2)	ХП, $e=1.2$	ПДО 400 °С, 1 ч	-	-
4	ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	ХП, $e=1$	ПО 400 °С, 1 ч	ХП, $e=0.2$	ПДО 400°С, 1ч
5	ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	ХП, $e=1$	ПО 400 °С, 1 ч	ТП, $e=0.2$	ПДО 400°С, 1ч
6	ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	ТП, $e=1$	ПО 400 °С, 1 ч	ТП, $e=0.2$	ПДО 400°С, 1ч
7	ТП(1.2)	ТП, $e=1.2$	ПДО 400 °С, 1 ч	-	-

Сплав Ti-50.7 ат.%Ni был выплавлен в ОАО ВИЛС в индукционной вакуумной гарнисажной печи. Прутки диаметром 2.7 мм подвергали тепловому волочению до

получения проволоки диаметром 0.45 мм. Полученная проволока была направлена в ЗАО «ПЦ МАТЭКС» для проведения последующего волочения на меньший диаметр. Холодное волочение (НТМО) осуществляли без промежуточного подогрева до диаметра 0.3 мм (накопленная деформация в последнем проходе составила $\epsilon=0.6$). Последеформационный отжиг осуществляли в интервале температур 350-600°C в течении 20 мин – 1 час.

Варьирование режимов ПДО позволяет получить широкий спектр сочетаний различного субструктурного состояния и морфологии выделений (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Режимы ПДО после НТМО и ИПД [102-104]

Структурное состояние матрицы	Режимы ПДО
Исходное состояние (развитая дислокационная субструктура), после волочения $\epsilon = 60 \%$	
Развитая дислокационная субструктура возврата с признаками начальной стадии полигонизации	350 °C – 20 мин
Полигонизованная субструктура аустенита с размером субзерен ≤ 70 нм, т.е. наносубзеренная структура	430 °C – 30 мин
Субзерна размера ≤ 200 нм	500 °C – 20 мин
Полигонизованная субструктура и частично рекристаллизованная структура	600 °C – 20 мин
Полностью рекристаллизованная структура аустенита с размером зерна ≤ 5 мкм	600 °C – 1 ч
Рекристаллизованная структура с размером зерна ≤ 10 мкм	700 °C – 20 мин
Интенсивная пластическая деформация прокаткой $\epsilon=1.55$	
Нанокристаллическая структура с размером зерна ~ 100 нм	450°C – 10 ч

2.2 Методики исследований и испытаний

2.2.1 Электронномикроскопический анализ

Исследование структуры и субструктуры образцов при комнатной температуре проводили на просвечивающих электронных микроскопах “*JEOL-2100F*” (ускоряющее напряжение 200 кВ) и “*Tesla BS-540*” (ускоряющее напряжение 100 кВ) при увеличениях до $15000\times - 50000\times$, получая светло- и темнопольные изображения, а также микродифракции. Заготовки для исследования получали механической шлифовкой образцов, вырезанных из плющенки 5 мм. Заготовки для тонких фольг, вырезанные электроэрозионным методом, готовили утонением электролитической полировкой по методу «окна» в электролите, состоящем из 10 мл хлорной кислоты (HClO_4) и 90 мл уксусной кислоты (CH_3COOH). Напряжение на электродах во время электрополировки составляло 10-15 В.

2.2.2 Световая микроскопия

Металлографический анализ проводили на световых оптических микроскопах “*Union*” и “*Leica DMLM*” с увеличением $50\times - 600\times$, с целью исследования состояния краевой поверхности образцов после ИПД+ПДО шириной $b_0=1.4$ (после $e=0.75$) и $b_0=1.6$ (после $e=1.2$) для выявления краевых поверхностных микротрещин (рисунок 2.2).

На полученных фотографиях определяли размер (a , мм) и концентрацию (N_c , мм^{-1}) трещин.

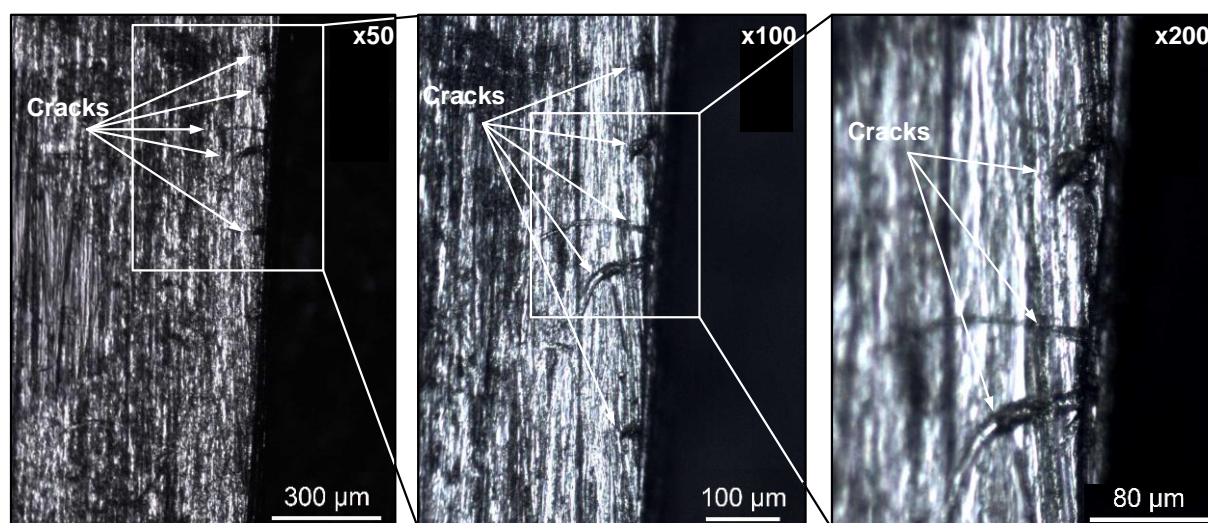


Рисунок 2.2 – Пример измерения размера и концентрации трещин после
ХП(1.2)+ПДО

Доверительную погрешность во всех измерениях рассчитывали как:

$$\delta_{\bar{X}} = \frac{t_{0.95,(n-1)}}{\sqrt{n}} \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Где X_i – значение величины X в i -м цикле, n – число измерений, $t_{0.95,(n-1)}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P=0.95$ и числа степеней свободы $\kappa=n-1$.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (11)$$

2.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке “Perkin Elmer” при скоростях нагрева и охлаждения 10 °С/мин изучали влияние ИПД + ПДО на последовательность и характеристические температуры мартенситных превращений сплава Ti-50.26 ат.%Ni после разных режимов ТМО. В качестве характеристических определяли температуры, отвечающие началу, окончанию пикам экзо- и эндотермической реакций, а также выделившуюся или поглощенную энергию фазовых превращений.

2.2.4 Рентгеновская дифрактометрия

Рентгенографическое исследование образцов после шлифовки и химического травливания наклепанного поверхностного слоя проводили на дифрактометрах “PANalytical X’pert Pro” ($U=40$ кВ и $I=45$ мА) и *Ultima IV Rigaku* ($U=40$ кВ и $I=35$ мА) в $\text{CuK}\alpha$ излучении и при различных температурах: (1) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 33-42$ град для определения фазового состава и параметров решетки мартенсита; (2) высокотемпературную съемку при 150°С (выше A_c) в диапазоне углов $2\theta = 39-80$ град для определения угловых координат рентгеновских линий и параметров решетки В2-аустенита. Ширину рентгеновской линии {110} и {211} В2-аустенита измеряли на половине высоты рентгеновского пика с помощью дифрактограмм при 100°С.

Для рентгенографического исследования образцы вырезали вдоль направления прокатки. Поскольку ширина образцов составляла около 1.6 мм (при $e=1.2$) и 1.4 (при $e=0.75$), при рентгенографических съемках использовали пакет из нескольких

параллельных образцов. Параметры решетки B19'-мартенсита рассчитывали по методике, изложенной в [21].

Текстурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре (*PANAlytical X'pert PRO*) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Съемку проводили для $(110)_{\text{B2}}$, $(200)_{\text{B2}}$, $(211)_{\text{B2}}$ полюсных фигур при температуре $A_k + 10^\circ\text{C}$ с азимутальным шагом $\Delta\alpha = \Delta\beta = 5^\circ$ и изменением радиального угла наклона α_{max} в пределах от 0 до 75° . При анализе использовали методы прямых и обратных полюсных фигур, а также функции распределения ориентировок [33].

2.2.5 Расчет кристаллографического ресурса обратимой деформации

Кристаллографический ресурс обратимой деформации как максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении (монокристалла мартенсита в монокристалл аустенита) рассчитывали по методике, изложенной в [21].

Теоретические оценки ресурса обратимой деформации с учетом текстуры исходного аустенита определяли по методике разработанной А.В. Коротицким [105] и изложенной ниже.

Решетка B2-аустенита в тетрагональном представлении при мартенситном превращении испытывает деформацию, превращаясь в моноклинную решетку B19'-мартенсита (рисунок 2.3).

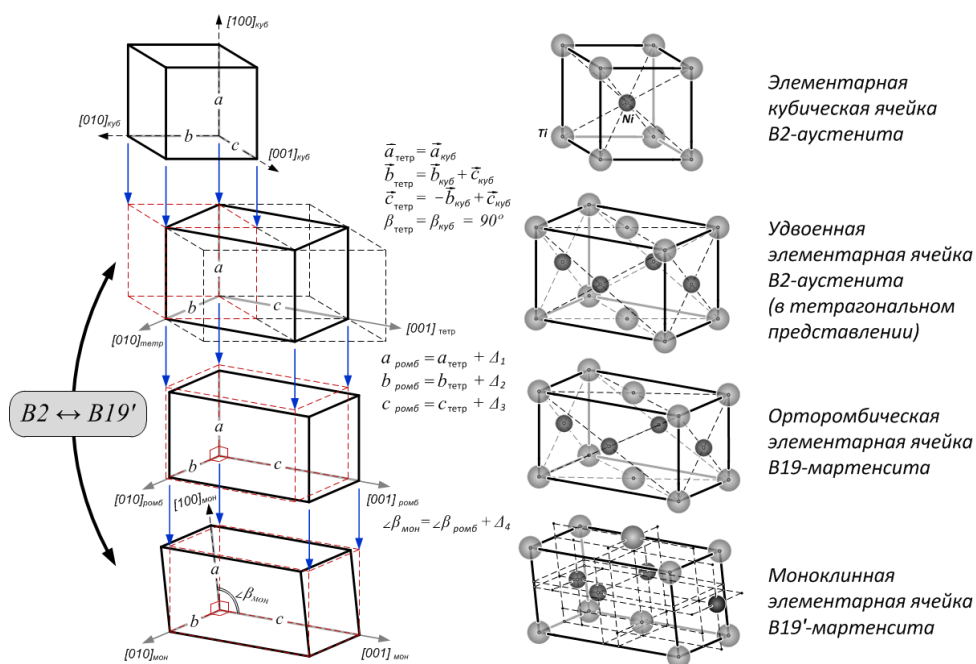


Рисунок 2.3 - Кристаллографическая взаимосвязь при смене систем трансляций в результате превращения тетрагональной ячейки B2-аустенита в орторомбическую с моноклинным искажением ячейку B19'-мартенсита

Деформацию решетки $\varepsilon_i^{<uvw>}$ вдоль любого i -го направления из всего множества кристаллографических направлений $<uvw>$ рассчитывали как относительное изменение расстояния между узлами кристаллической решетки, лежащими в данном направлении:

$$\varepsilon_i^{<uvw>} = (r_i^{\text{монокл}} - r_i^{\text{темп}}) / r_i^{\text{темп}}$$

где $r_i^{\text{темп}}$ - радиус-вектор в тетрагональной системе отсчета, определяемый из соотношения: $(r_i^{\text{темп}})^2 = (x_i^2 + y_i^2)a^2 + z_i^2c^2$, где a и c – параметры тетрагональной решетки В2-аустенита, а $r_i^{\text{монокл}}$ - радиус-вектор в моноклинной системе, определяемый из соотношения: $(r_i^{\text{монокл}})^2 = x_i^2a^2 + y_i^2b^2 + z_i^2c^2 + 2x_iz_iac \cdot \cos\beta$, где a , b , c и β – параметры моноклинной решетки В19'-мартенсита.

Задавая матрицу перехода от орторомбической к кубической системе трансляций и произведя расчет ε_i^{uvw} для всех возможных вариантов кристаллографических направлений $<uvw>$, строили стереографическое распределение деформации решетки в кристаллографической установке кубической решетки В2-аустенита, в котором данная деформация реализуется, и определяли индексы кристаллографических направлений, отвечающих основным компонентам тензора деформации. Таким образом определяли кристаллографический ресурс обратимой деформации в приближении монокристалла (превращение «монокристалл В2 ↔ монокристалл В19'») – максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении $\varepsilon_{\text{моно}}^{\text{max}}$ и ее кристаллографическое направление $<uvw>\varepsilon_{\text{max}}$.

Оценку ресурса обратимой деформации для случая превращения поликристаллического аустенита в поликристаллический мартенсит и обратно проводили с учетом текстуры, используя полученные в эксперименте обратные полюсные фигуры и учитывая условие, что в каждом отдельном зерне ориентировка “оптимального” кристаллографического направления, вдоль которого деформация решетки максимальна, в общем случае не совпадает с направлением внешнего растягивающего напряжения. Поскольку рассматривается превращение в условиях одноосного растяжения, то наиболее близким к реальному представляется следующее условие, которое было положено в основу расчетов: в каждом зерне при мартенситном превращении будет реализован тот из 24 возможных ориентационных вариантов мартенсита, для которого направление максимальной деформации решетки наиболее близко к направлению внешнего растягивающего напряжения $<uvw>_{\sigma}$, т.е. лежит в пределах одного и того же стандартного стереографического треугольника (см. схему на рисунок 2.4).

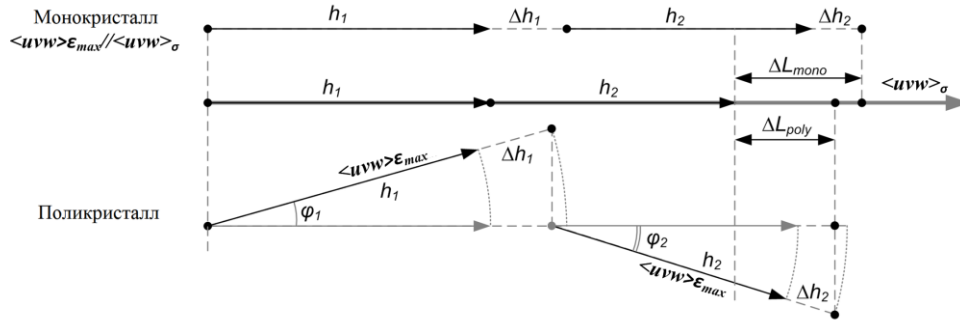


Рисунок 2.4 - К определению максимальной деформации мартенситного превращения в поликристаллическом аустените. Подстрочные индексы 1 и 2 относятся к двум соседним зернам поликристалла и двум равнозначным им по длине последовательным отрезкам в направлении $\langle uvw \rangle_{\epsilon^{\max}}$ монокристалла.

При таком идеализированном представлении величина максимально возможной макроскопической деформации ϵ_{poly}^{\max} вдоль выделенного направления, в нашем случае соответствующего направлению прокатки, при мартенситном превращении, реализуемом в поликристаллическом В2-аустените, оценивали следующим образом:

$$\epsilon_{poly}^{\max l} = \frac{\epsilon_{mono}^{\max}}{n} \sum_i^n R(g_i) \cdot \cos(\varphi_i) \approx \frac{\epsilon_{mono}^{\max}}{4\pi/48} \int_0^{4\pi/48} R(g) \cdot \cos(\varphi) d\Omega \quad (12)$$

где ϵ_{mono}^{\max} – максимально возможная деформация решетки (соответствует благоприятной ориентировке монокристалла); R – функция распределения ориентировок $R(g) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV(g_i)}{dg}$, отражающая полюсную плотность или объемную долю $\frac{dV(g_i)}{V}$ зерен с определенной ориентацией (g), эквивалентной конкретному кристаллографическому направлению $\langle uvw \rangle_i$, которая может быть получена посредством анализа набора полюсных фигур или дифракционных спектров; φ_i – угол между выделенным направлением $\langle uvw \rangle_{\sigma}$ вдоль внешнего растягивающего напряжения в i -том зерне и кристаллографическим направлением $\langle uvw \rangle_{\epsilon_{\max}}$, в котором реализуется максимально возможная относительная деформация решетки в i -том зерне из множества n зерен, лежащих вдоль данного выделенного направления; Ω_i – телесный угол, соответствующий доле i -ой ориентировки из бесконечного числа возможных, заключенных внутри одного стандартного стереографического треугольника, размер которого отвечает телесному углу $4\pi/48$. В кристаллографически изотропном поликристалле $R=1$ независимо от g .

Численное интегрирование проводили на базе сгенерированных 12500 сферически однородно распределенных и заключенных внутри одного стандартного стереографического треугольника кристаллографических ориентировок, а в случае расчета для текстурированного поликристалла, с учетом их полюсной плотности. Пример распределения полюсной плотности $P(g)$ в пределах одного стандартного стереографического треугольника приведен на рисунке 2.5.

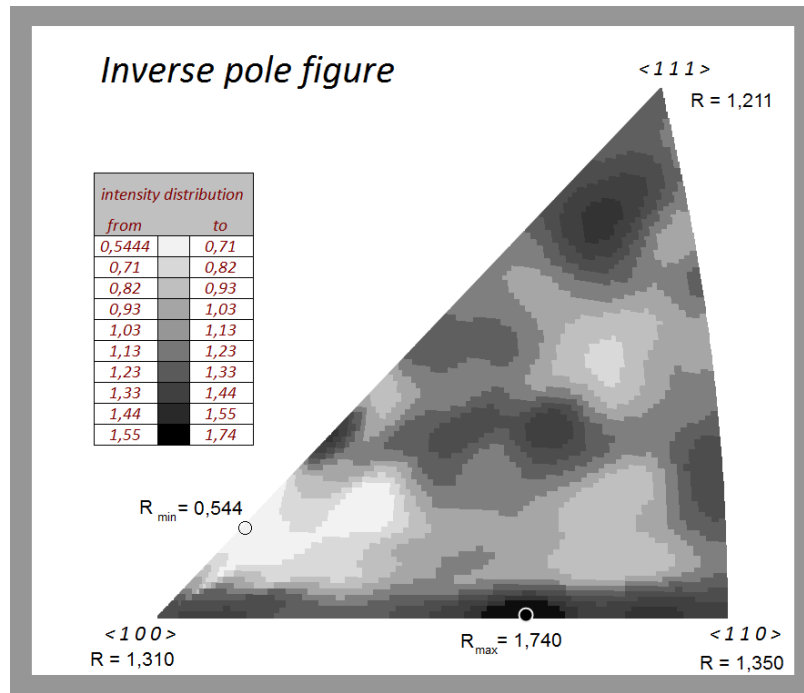


Рисунок 2.5 - Обратная полюсная фигура В2-аустенита сплава Ti-50.26 ат.%Ni после термомеханической обработки по режиму: ТП(1)+ПО+ТП(0.2)

Для сравнения расчет ресурса обратимой деформации проводили ещё двумя способами:

(1) простым пространственным усреднением деформации решётки в пределах стандартного стереографического треугольника:

$$\varepsilon_{poly}^{max 2} \approx \frac{1}{4\pi/48} \int_0^{4\pi/48} R(g) \cdot \varepsilon(g) d\Omega \quad (13)$$

(2) расчётом по методу, основанному на использовании полюсной плотности и величин деформации решетки, отвечающих кристаллографическим направлениям типа <100>, <110>, <111> В2-аустенита [20]:

$$\varepsilon_{poly}^{max 3} = \frac{R_{<100>} \cdot \varepsilon_{mono}^{<100>} + R_{<110>} \cdot \varepsilon_{mono}^{<110>} + R_{<111>} \cdot \varepsilon_{mono}^{<111>}}{R_{<100>} + R_{<110>} + R_{<111>}} \quad (14)$$

где $\varepsilon_{poly}^{max3}$ – макродеформация решетки в направлении растяжения, $\varepsilon_{mono}^{<uvw>}$ – деформация решетки в направлении $<uvw>$, $R_{<uvw>}$ – полюсная плотность отражения $<uvw>$ в направлении оси растяжения. Для сплава Ti-50.26 ат.%Ni $\varepsilon_{mono}^{<100>}=2.94\%$, $\varepsilon_{mono}^{<110>}=8.86\%$, $\varepsilon_{mono}^{<111>}=10.71\%$ [14]. При этом направление $<uvw>\varepsilon_{max}$ с большой точностью совпадает с $<355>$, а $\varepsilon_{mono}^{max}=11.48\%$.

Расчеты $\varepsilon_{poly}^{max1}$, $\varepsilon_{poly}^{max2}$ и $\varepsilon_{poly}^{max3}$ проводили с помощью специально разработанных компьютерных программ.

2.2.6 Статические функциональные испытания

Определение максимального реактивного напряжения

Экспериментальное определение максимального значения величины реактивного напряжения σ_r^{max} проводили на оригинальной испытательной установке «*Custom-made testing bench*». Образец длиной 100 мм деформировали до разных значений полной деформации ε_t в пределах 6-9 %. Затем образец разгружали до 10 Н, жестко фиксировали. Цикл нагрев-охлаждение проводили в диапазоне КТ-200 °С.

Максимальное реактивное напряжение определяли по кривым «напряжение-температура» в области установившегося значения σ_r .

По серии зависимостей $\sigma_r(T)$, полученных при разных ε_t для одного режима ТМО определяли максимальное реактивное напряжение σ_r^{max} , которое может быть достигнуто в результате ТМО по данному режиму (рисунок 2.6).

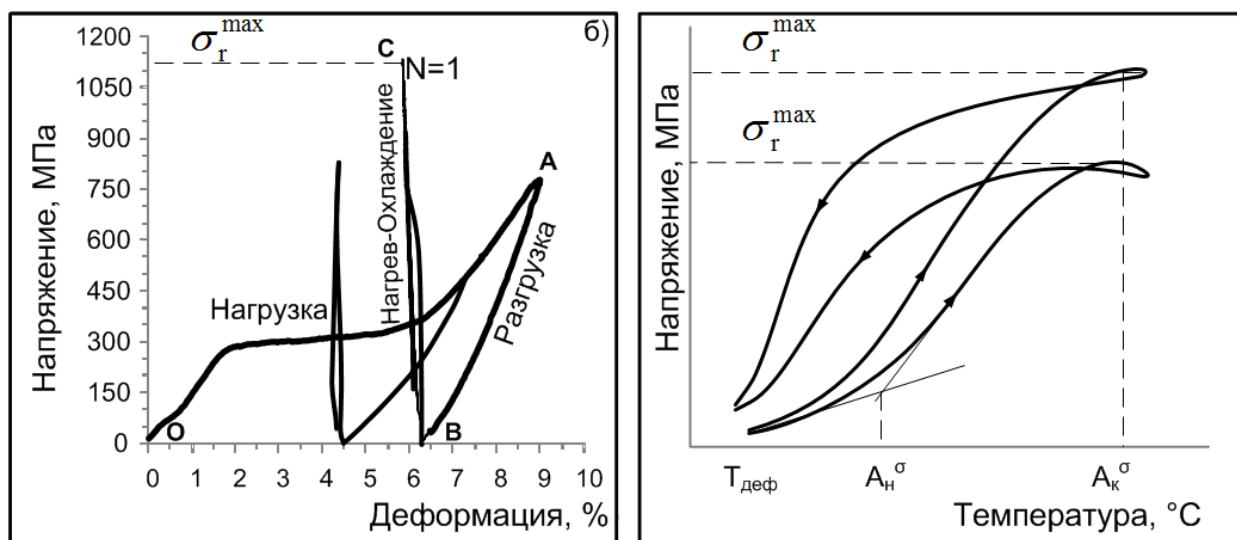


Рисунок 2.6 - Схема определения реактивных напряжений

Доверительную погрешность во всех измерениях рассчитывали по формулам (10-11).

Определение величины обратной деформации

Схема деформации растяжением

Для экспериментального определения максимальной обратной деформации ε_r^{max} и максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,l}^{max}$ (с точностью 0.2%) по схеме «деформация растяжением – разгрузка» (рисунок 2.7) использовали установку «Instron 3360». Образцы с рабочей частью длиной 100 мм деформировали до разных значений полной деформации ε_i в пределах 7-11 % с шагом 0.5-1 % (рисунок 2.7а: О-А). Затем образец разгружали, при этом он частично восстанавливал форму по траектории (А-В). Наведенную деформацию ε_i определяли, проводя касательную А-Е к начальному отрезку ветви разгрузки до пересечения с горизонтальной осью (ось деформации) в точке Е, как это показано на рисунке 2.7. Таким образом был учтен вклад сверхупругой разгрузки, который приводит к загибу нижней части ветви разгрузки в сторону меньших деформаций) (ε_r^{CV}).

Затем образец кратковременно нагревали в печи при 250°C. При этом происходило частичное восстановление исходной формы по механизму эффекта памяти формы: полное - по траектории В-О, или частичное - по траектории В-С. На выходе измеряли обратимую деформацию $\varepsilon_r^{ЭПФ}$ по расстоянию между метками на рабочей части. Часть деформации после нагрева могла оставаться необратимой (ε_f).

Полную обратимую деформацию ε_r рассчитывали как сумму обратимой деформации, реализующейся при нагреве по механизму эффекта памяти формы ($\varepsilon_r^{\text{ЭПФ}}$) и обратимой сверхупругой деформации ($\varepsilon_r^{\text{СУ}}$):

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r^{\text{ЭПФ}} + \varepsilon_r^{\text{СУ}} \quad (15)$$

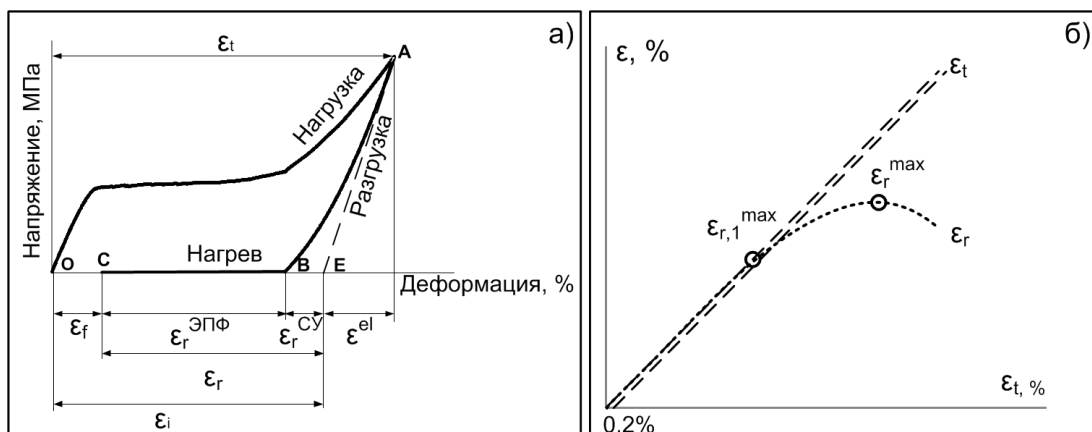


Рисунок 2.7 - Схема определения параметров диаграммы деформации-разгрузки образца сплава Ti-50.26 ат. %Ni (а); максимальной обратимой деформации $\varepsilon_r^{\text{max}}$ и максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{\text{max}}$ (б)

Схема деформации изгибом

Для наведения ЭПФ и ОЭПФ из заготовок формировали петельные образцы, которые заневоливали в специальных трубках для задания им рабочей формы, как это показано на рисунке 2.8. Далее проводили термическую обработку заневоленных образцов в муфельной печи с последующей закалкой в воде.

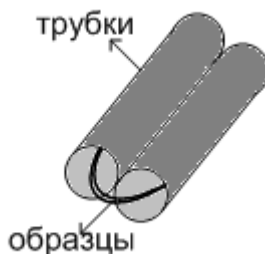


Рисунок 2.8 – Схема задания образцам петельной рабочей формы

Деформацию, наводящую ЭПФ, проводили на специальных цилиндрических оправках разного диаметра: 3,95; 2,42; 1,96 и 1,45 мм, снабжённых специальным

фиксатором. Свободные края петли фиксировали в зажиме, петлю одевали на фиксатор и закручивали прямую часть образца вокруг оправки, делая полный оборот. На рисунке 2.9 показан способ определения деформации при восстановлении формы.

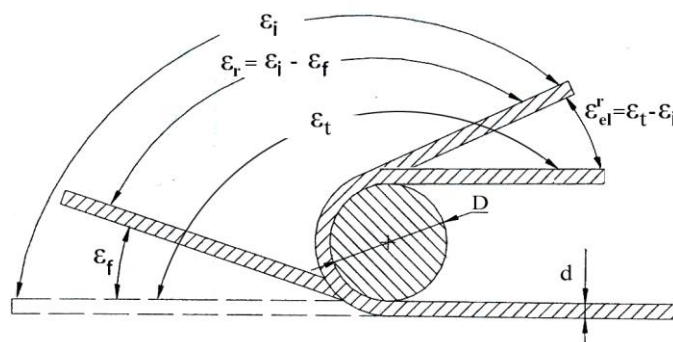


Рисунок 2.9 – Определение деформации при восстановлении формы

Параметры формоизменения при реализации ЭПФ – наведённую деформацию ε_i , остаточную деформацию ε_f (рисунок 2.9), определяли по формуле

$$\varepsilon = \frac{d_{\text{пров}}}{D_{\text{дуги}}} \cdot 100, \quad (16)$$

где ε – деформация, %; $d_{\text{пров}}$ – диаметр образца, мм; $D_{\text{дуги}}$ – диаметр дуги, образуемой рабочей частью образца на разных стадиях эксперимента, мм.

Для определения диаметра дуги были изготовлены шаблоны с набором дуг разного диаметра.

Шаблон помещали под дно ёмкости с водой и совмещали образец с дугой шаблона.

Полную наводимую деформацию определяли по формуле

$$\varepsilon_t = \frac{d_{\text{пров}}}{D_{\text{оправ}}} \cdot 100, \quad (17)$$

где ε_t – полная наводимая деформация, %;

$D_{\text{оправ}}$ – диаметр оправки, применявшейся для заневоливания образца, мм.

Величину обратимой деформации определяли по формуле

$$\varepsilon_r = \varepsilon_i - \varepsilon_f \quad (18)$$

где ε_r – обратимая деформация, %;

ε_i – наведенная деформация, %;

ε_f – остаточная деформация, %.

Величину деформации при упругой отдаче определяли по формуле

$$\varepsilon_{el}^r = \varepsilon_t - \varepsilon_i \quad (19)$$

где ε_{el}^r – упругая отдача, %;

ε_t – величина полной деформации, %.

Величину обратимой деформации обратимого эффекта памяти формы определяли по формуле

$$\varepsilon_{TW} = \varepsilon_{TW}^* - \varepsilon_f, \quad (20)$$

где ε_{TW} – обратимая деформация обратимого эффекта, %;

ε_{TW}^* – обратимая деформация без вычета остаточной деформации, %.

Степень восстановления формы определяли по формуле

$$R = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_i} \cdot 100 \quad (21)$$

где R – степень восстановления формы, %

Наведение ЭПФ проводили по схеме, изображенной на рисунке 2.10. При этом образец помещали в ванночку с температурой выше A_k на $3 - 5$ °С, фиксировали на оправке и делали один полный оборот образца вокруг оправки, выдерживали заневоленный образец в течение 30 с, после чего медленно охлаждали до температуры минус 196 °С и выдерживали при этой температуре 30 с. Затем образец освобождали. При этом происходило частичное восстановление формы вследствие нормальной упругой отдачи. Не вынимая образец из ванночки, измеряли диаметр дуги, образованной образцом после снятия с оправки (упругой отдачи), и определяли величину наведенной деформации ε_i по формуле (7).

При нагреве и далее при повторном охлаждении в отсутствие нагрузки измеряли диаметр дуги при различных температурах с шагом $6 - 7$ °С. При температуре A_k определяли величину остаточной деформации ε_f по формуле (7). При температуре минус 196 °С (повторное охлаждение) по формулам (7) и (11) определяли величину обратимой деформации при проявлении ОЭПФ (обратимую деформацию обратимого эффекта памяти формы) – ε_{TW} (без учета остаточной деформации).

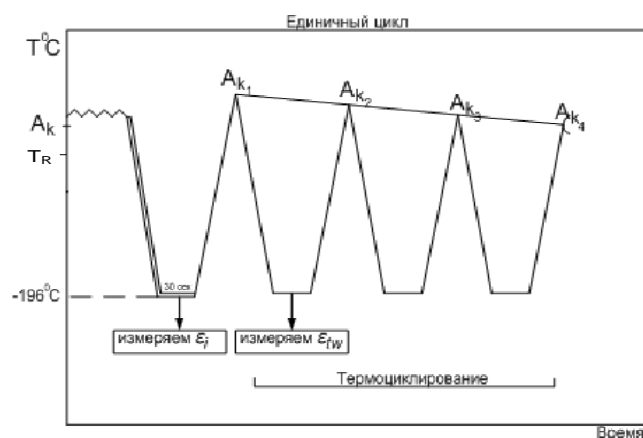


Рисунок 2.10– Схема наведения ЭПФ и ОЭПФ

Доверительную погрешность во всех измерениях рассчитывали по формулам (10-11).

2.2.7 Циклические функциональные испытания

Схема свободного восстановления формы

Термомеханические испытания по схеме свободного восстановления формы проводили на установке *Enduratec ELF 3200* (Bose), позволяющей деформировать образец с максимальной нагрузкой 450 Н, перемещением 12 мм и температурой до 200 °С. Нагрев образца осуществляется с помощью эффекта Джоуля и контролируется программой *Wintest*. Температура измеряется с помощью термопары типа К, закрепленная на образце и изолированная PTFE лентой.

Образцы длиной 50 мм деформировали растяжением до $\varepsilon_t=9\%$ (рисунок 2.11а: О-А), затем образец разгружали, при этом образец упруго частично восстанавливал форму по траектории А-В. Наведенная деформация В-О для всех режимов обработки соответствовала $\varepsilon_t=6\div7\%$. Затем образец нагревали до температуры 100 °С (выше точки A_f). При этом происходило частичное восстановление формы по механизму эффекта памяти формы по траектории В-С, что соответствовало реализации обратимой деформации ε_r , а часть деформации оставалась необратимой (ε_p). После этого образец охлаждали до комнатной температуры и он изменял свою форму по механизму обратимого ЭПФ (ОЭПФ) по траектории С-Е, что соответствовало реализации обратимой

деформации ОЭПФ ε_{TW} . Испытание проводили до разрушения образца. Для получения достоверных результатов испытывали четыре образца на точку.

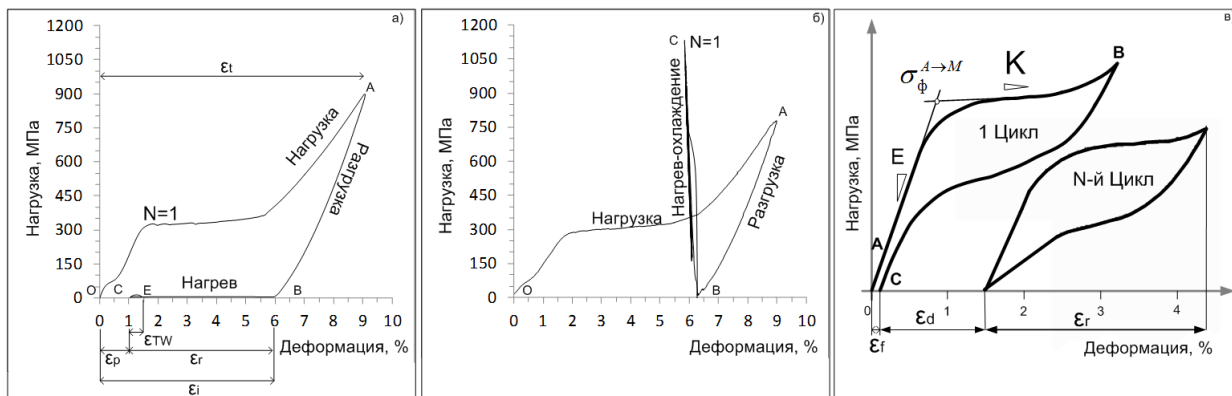


Рисунок 2.11 – Схемы испытаний функциональных свойств: а) свободное восстановление формы в первом цикле; б) генерация-релаксация реактивного напряжения в первом цикле (сплава Ti-50.26 ат. %Ni после ХП, $e=1.2$ +ПДО 400 °С, 1ч); в) сверхупругое механоциклирование; σ_{ϕ} -фазовый предел текучести, K -коэффициент упрочнения на площадке текучести, E -модуль Юнга

Для оценки стабильности обратимой деформации определяли степень ее деградации с 1 до 500 цикла $\Delta\varepsilon_r$, которую рассчитывали как:

$$\Delta\varepsilon_r = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_{500})}{\varepsilon_1} \cdot 100\% \quad (22)$$

Схема генерации-релаксации реактивного напряжения

Термомеханические испытания на генерацию-релаксацию реактивного напряжения σ_r проводили на оригинальной испытательной установке «LANSI», позволяющей деформировать образцы с максимальной нагрузкой 3 кН и перемещением 50 мм. Нагрев образца осуществляется с помощью джоулевого эффекта и управляется с помощью программы Labview. Датчики LVDT (Transtek) and (LC-101-750lbs, Omega) позволяют измерять силу и перемещение.

Образец деформировали растяжением до 6-9% (рисунок 2.11б: О-А), затем разгружали и он упруго восстанавливал форму (А-В), как в предыдущем эксперименте. Наведенная деформация для всех режимов обработки находилась в пределах $\varepsilon_i=4\div7\%$. Затем образец жестко зажимали в захватах и нагревали до 110-200 °С для частичной или

полной реализации обратного мартенситного превращения. При этом образец генерировал реактивное напряжение σ_r (В-С). При последующем охлаждении до комнатной температуры σ_r релаксировало до нуля (С-В). Испытание повторяли до разрушения. Для получения достоверных результатов испытывали не менее трех образцов на точку.

Для оценки стабильности реактивного напряжения определяли степень его деградации с 1 до 500 цикла $\Delta\sigma_r$, которую рассчитывали как:

$$\Delta\sigma_r = \frac{(\sigma_1 - \sigma_{500})}{\sigma_1} \cdot 100\% \quad (23)$$

Схема сверхупругого механоциклирования

Сверхупругое механоциклирование проводили на испытательной машине *MTS' MiniBionix 858* по схеме деформация-разгрузка при постоянной температуре. Нагрев образцов реализуется в термокамере в диапазоне температур $-100 - 200$ °С. Нагрузка и разгрузка образцов осуществляется со скоростью 0.002s^{-1} , с максимальной нагрузкой 15 кН и перемещением 60 мм.

Образец длиной 70 мм нагревали до температуры $A_k + 10^\circ\text{C}$, затем деформировали растяжением до 3% (рисунок 2.11в: А-В), после чего разгружали и образец восстанавливал форму по механизму сверхупругости (В-С). ε_r – обратимая деформация при реализации сверхупругости, ε_f – остаточная деформация в данном СУ-цикле, ε_d – накопленная остаточная деформация. Испытание повторяли до разрушения. Для получения достоверных результатов испытывали не менее трех образцов на точку.

Для оценки стабильности фазового предела текучести определяли степень его деградации с 1 до 1000 цикла $\Delta\sigma_\phi$, которую рассчитывали как:

$$\Delta\sigma_\phi = \frac{(\sigma_\phi^1 - \sigma_\phi^{1000})}{\sigma_\phi^1} \cdot 100\% \quad (24)$$

Доверительную погрешность во всех измерениях рассчитывали по формулам (10-11).

3 Структурообразование и мартенситные превращения в СПФ Ti-Ni при термомеханической обработке

3.1 Электронномикроскопическое исследование структуры сплава Ti-50.26 ат.%Ni, подвергнутого ТМО по разным режимам

Закономерности формирования структуры СПФ Ti-50.26 ат.%Ni исследовали электронномикроскопически после ИПД с разной истинной деформацией в интервале $\epsilon=0.75 - 1.2$ и ПДО при температуре 400°C, 1ч. При этом оценивали количество нанокристаллической и наносубзеренной структур, размеры и дефектность нанозерен и наносубзерен при ТМО в диапазоне степеней деформации $\epsilon=0.75 - 1.2$ и с включением в схему ТМО теплой прокатки и промежуточного отжига

Электронномикроскопическое исследование проводили после следующих шести режимов термомеханической обработки: ХП(0.75), ХП(1.2), ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2), ТП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1.2), каждая с заключительным ПДО при 400 °С, 1 ч.

Как показало электронномикроскопическое исследование, ПДО при 400 °С, 1 ч формирует наноструктурное состояние после ТМО по всем режимам. Особенности этого состояния в зависимости от схемы ТМО рассмотрены ниже.

Режим ХП(0.75), рисунок 3.1а, б. В случае этого режима, также служащего в качестве контрольного, после ПДО наблюдается смешанная наноструктура, включающая чередующиеся области НСС и НКС в количестве примерно 60х40%, как это наблюдали и в работе [2]. Субзерна НСС содержат высокую плотность дислокаций по сравнению с НКС, что согласуется с данными [1, 2]. На рисунке 3.1а,б показаны светлопольные и темнопольные изображения структуры с дифракционными картинами характерные для областей с НСС, а на Рисунке 3.1б – для областей с НКС. Во всех случаях области НСС и НКС не полностью однородны по структуре: во первых встречаются индивидуальные наноразмерные зерна, а во вторых – небольшие группы субзерен (Рисунки 3.1а,б), как и в [2]. Микродифракционные картины НКС состоят из точечных колец с довольно однородным распределением рефлексов. Дифракционные кольца от НСС состоят из относительно коротких, часто фрагментированных дуг – сгущений рефлексов и небольшого числа индивидуальных рефлексов от НКС между ними.

Кристаллографическая ориентировка решетки в пределах области с НСС несовершенна, но «средняя» ориентировка на выбранной площадке после образования НСС в результате полигонизации дислокационной субструктуры сохраняется. Например, на рисунке 3.1а ось зоны области с НСС явно $\langle 111 \rangle_{B2}$ (по положению центров сгущений рефлексов).

Режим ХП (1.2), рисунок 3.1в. Повышение степени деформации при ХП с $e=0.75$ до 1.2 приводит к интенсивному развитию НКС и увеличению доли аморфной структуры [2]. Поэтому после ПДО при 400 °С, 1 ч, приводящего к нанокристаллизации аморфной структуры и росту зерен НКС [2], на светлопольных и темнопольных изображениях наблюдается в основном НКС с размером зерен в пределах 15-70 нм. Судя по темнопольным изображениям, в небольшом количестве (в пределах 10-15 %) присутствует и НСС, идентифицируемая, как и в случае режима ХП(0.75) в виде «светящихся» областей размером до 150 нм, состоящих из нескольких близко ориентированных (и потому светящихся одновременно) субзерен. Микродифракционные картины представляют собой типичные для НКС точечные кольца с довольно равномерным распределением отдельных точечных рефлексов по кольцу. Сгущения рефлексов, служащие признаком существования НСС [1, 23], выражены слабо. В целом такая структура подобна наблюдавшейся на этом же сплаве в результате ПДО при 400 °С, 1 ч после ХП с $e=1.5$ [2].

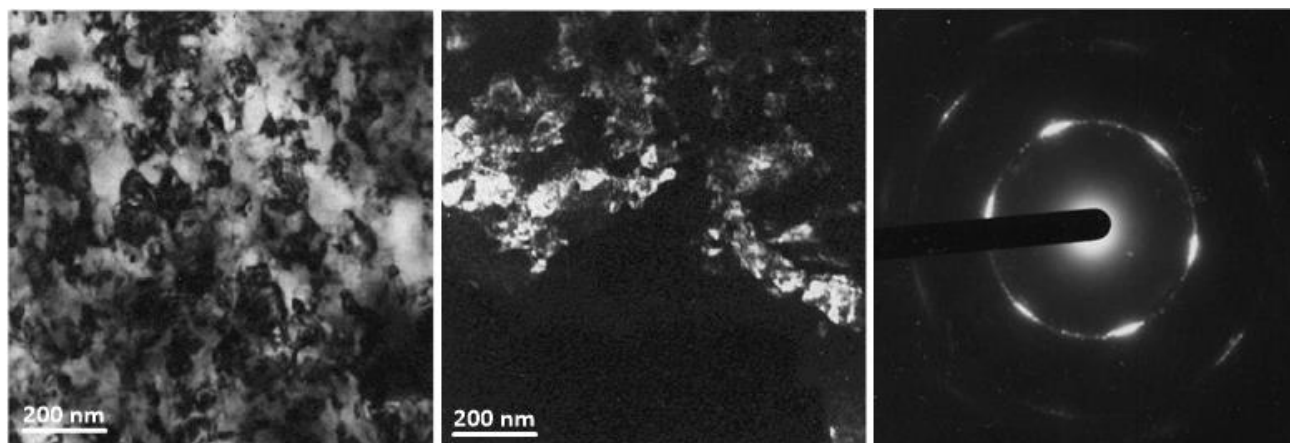
Режим ХП(1)+ПО+ХП(0.2), рисунок 3.1г. На светлопольных и темнопольных изображениях наблюдается в основном НКС, как и в случае режима ХП(1.2), с такой же накопленной деформацией, но без ПО. При этом зерна НКС крупнее примерно в 1.5-2 раза, чем в случае ХП(1.2). Это следует и из более «разреженного» расположения точечных рефлексов на кольце микроэлектроннограммы, чем в случае ХП(1.2). В целом интенсивность распределена по точечному кольцу электронограммы довольно равномерно, резких сгущений рефлексов нет, а явных областей с НСС на светлопольных и темнопольных изображениях мало. Следовательно, структуры после ТМО с одинаковой степенью накопленной деформации ($e=1.2$) при ХП подобны и отличаются только размером зерна В2-аустенита, увеличившегося в конечном счете вследствие включения ПО в схему ТМО и соответствующего меньшего накопления дефектов решетки перед ПДО.

Режим ХП(1)+ПО+ТП(0.2), рисунок 3.1д, е. Структура после ТМО по этому режиму по своему характеру занимает как бы промежуточное положение между структурами, формирующимися в результате ТМО по режимам ХП(1)+ПО+ХП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2) (последняя показана на рисунке 3.1ж). Но она все-таки ближе к первой: в основном это НКС, с соответствующей кольцевой точечной дифракционной

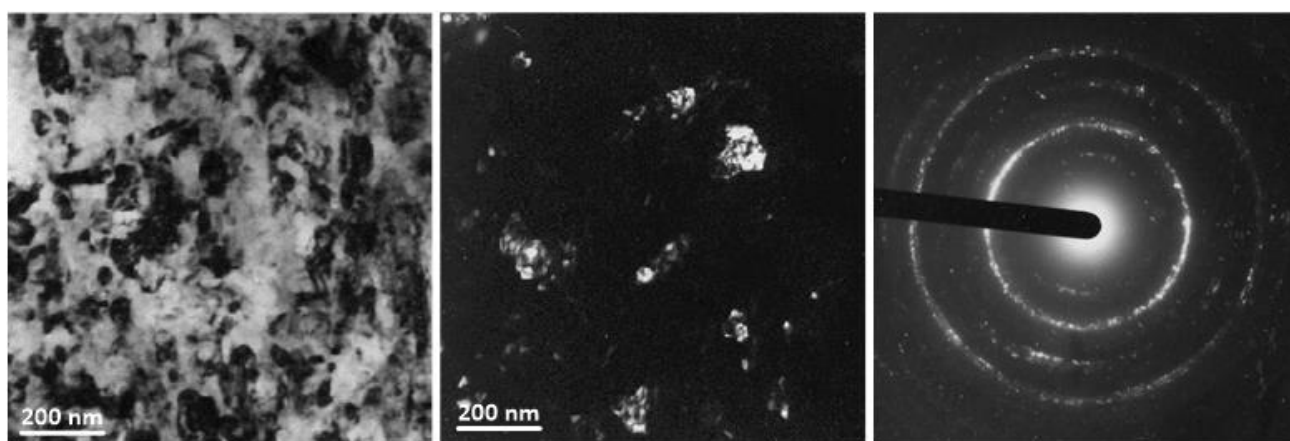
картиной (рисунок 3.1д), но довольно много и НСС (конгломераты субзерен размером до 200 нм и закономерные сгущения рефлексов на кольцевой электронограмме) (рисунок 3.1е), хотя областей с НСС и заметно меньше, чем после ТМО по режиму ТП(1)+ПО+ТП(0.2). Размер структурных элементов (зерен, субзерен) примерно такой же, как после ХП(1)+ПО+ХП(0.2), т.е., больше, чем после просто ХП(1.2), и распределение точечных рефлексов по дифракционному кольцу более разреженное.

Режим ТП(1)+ПО+ТП(0.2), рисунок 3.1ж. Судя по светлопольным и темнопольным изображениям, наблюдается в основном НСС, но довольно много и НКС. Зерна, субзерна и группировки субзерен (полигонизованные области) крупнее, чем в случае ХП(1.2). Внутри субзерен наблюдается повышенная плотность дислокаций. Особенности дифракционной картины подтверждают этот характер структуры: наблюдаются явные дуговые сгущения интенсивности на дифракционных кольцах, характерные для полигонизованной дислокационной субструктуры [1, 2]. Отметим, что структура В2-аустенита после ТМО по режиму, включающему полностью теплую прокатку (ТП(1.2)), не отличается от структуры после ТМО по режиму ТП(1)+ПО+ТП(0.2).

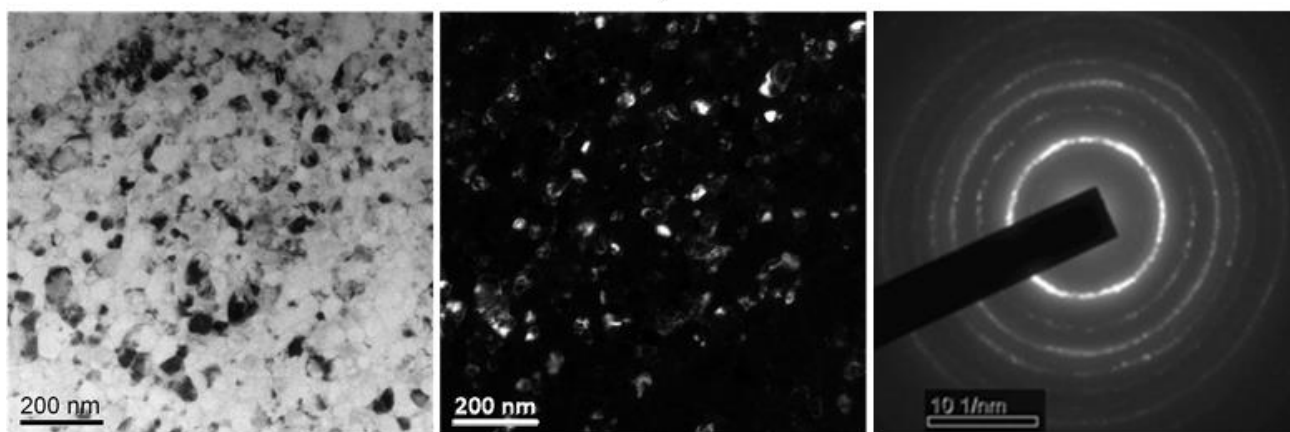
Режим ТП(1.2), рисунок 3.1з. Структура похожа на структуру после ТП(1)+ПО+ТП(0.2).



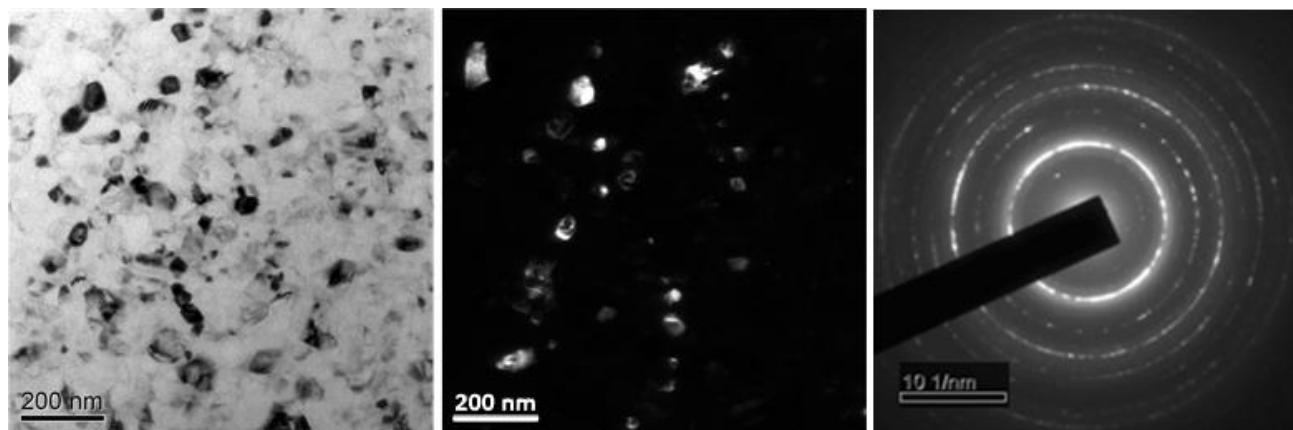
a)



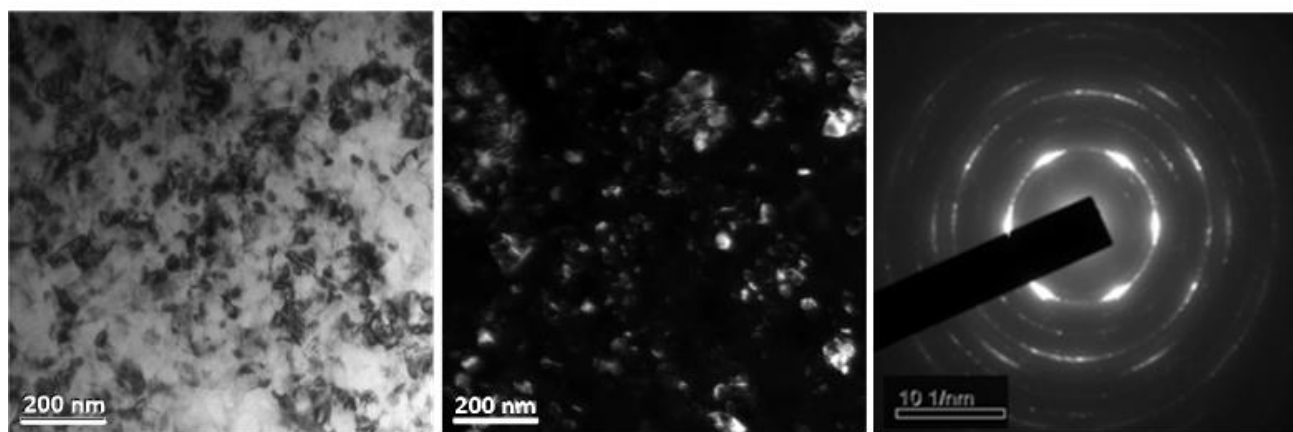
b)



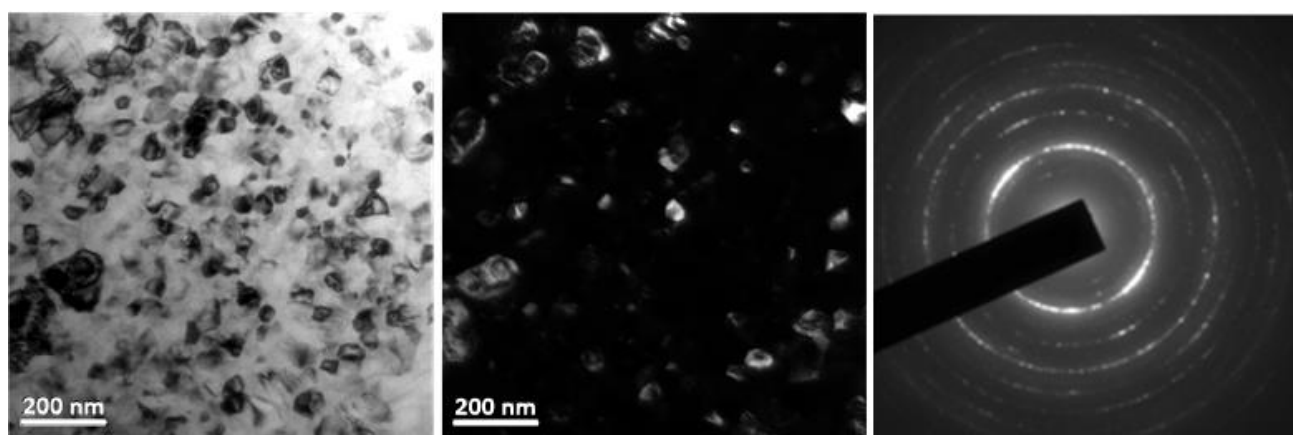
c)



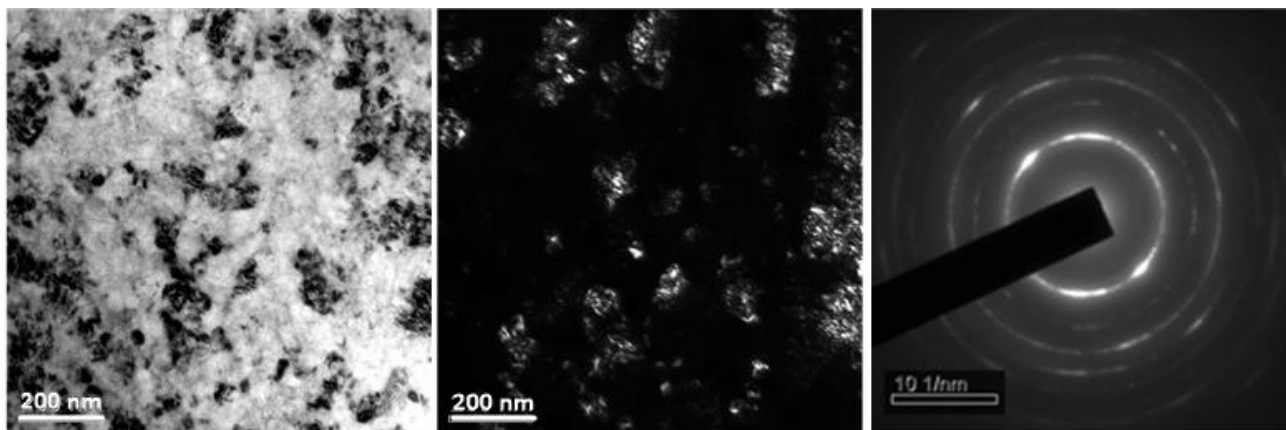
Г)



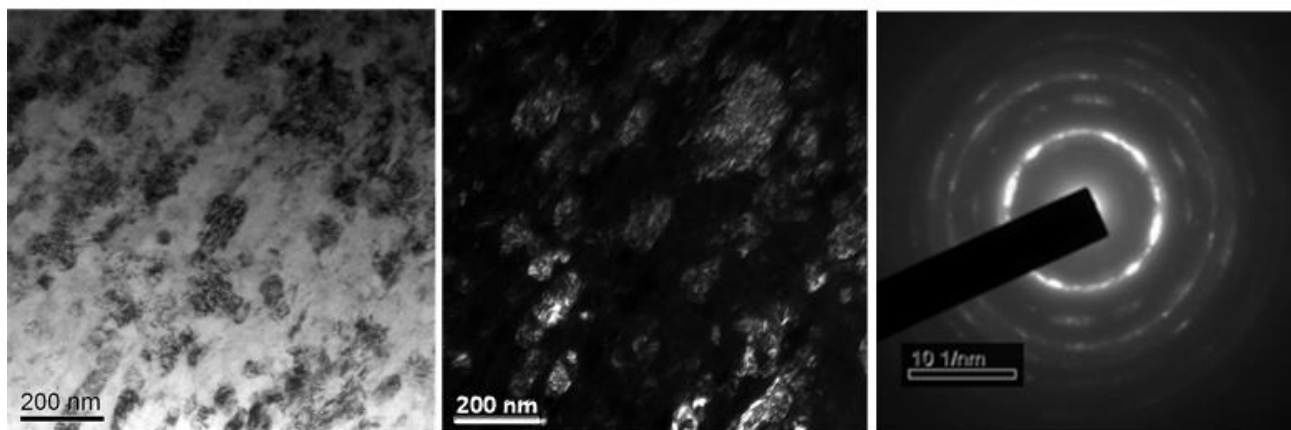
Д)



е)



ж)



з)

Рисунок 3.1 – Структуры сплава Ti-50.26 ат. %Ni после ТМО по различным режимам включающим: а-б) ХП(0.75); в) ХП(1.2); г) ХП(1)+ПО+ХП(0.2); д-е) ХП(1)+ПО+ТП(0.2); ж)ТП(1)+ПО+ТП(0.2) и з) ТП(1.2). Слева направо: светлопольное изображение, темнопольное изображение, микродифракция

Таким образом, электронномикроскопическое исследование выявило следующие закономерности формирования структуры В2-фазы сплава Ti-50.26 ат. %Ni:

- (1) Чем больше вклад ХП, тем больше доля НКС по сравнению с НСС и ниже средняя плотность дислокаций после ПДО при 400 °С, 1 ч;
- (2) Чем больше вклад ТП, тем больше доля НСС по сравнению с НКС и тем крупнее зерна, субзерна и полигонизованные области с НСС;
- (3) Включение в схему ТМО промежуточного отжига при 400 °С, 1 ч приводит к укрупнению структуры: увеличению размера зерен НКС и субзерен НСС.

Эти закономерности можно объяснить следующим образом. Аморфизация структуры при деформации сплавов Ti-Ni способствует формированию НКС (в результате нанокристаллизации) при последующем ПДО, а доля аморфной структуры после ХП выше, чем после ТП при 150°С [48]. Следовательно, если после ХП и ПДО при 400 °С, 1 ч основная

структура должна быть НКС с небольшим количеством НСС, то после ТП и ПДО при 400 °С, 1 ч доля НСС должна быть существенно больше, т.к. во многих областях при ПДО будет наблюдаться не рост нанозерен и нанокристаллизация, а полигонизация с образованием наносубзерен, причем с повышенной плотностью дислокаций внутри [1]. Промежуточный отжиг приводит к увеличению конечного размера зерен и субзерен естественным образом, поскольку его температура гораздо выше температур ХП и ТП, а следовательно, концентрация дефектов решетки (дислокаций), которой обратно пропорционален размер субзерен и зерен [106], ниже.

3.2 Металлографическое исследование. Трещинообразование в сплаве Ti-50.26 ат.%Ni в процессе ТМО по разным режимам

Металлографическое исследование сплава после разных режимов ТМО проводили с целью выявления влияния трещинообразования на долговечность сплава Ti-50.26 ат.%Ni. Металлографическое исследование микротрещин проводили после ТМО по шести режимам: ХП(0.75), ХП(1.0), ХП(1.2), ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2), ТП(1)+ПО+ТП(0.2), ТП(1.2). Фотографии краевых поверхностей образцов, полученные в световом микроскопе с увеличением x200-600, представлены на рисунке 3.2.

По этим снимкам измеряли среднюю длину и концентрацию поверхностных трещин. Вид, длина и концентрация поверхностных трещин в значительной мере зависит от режима предшествующей термомеханической обработки.

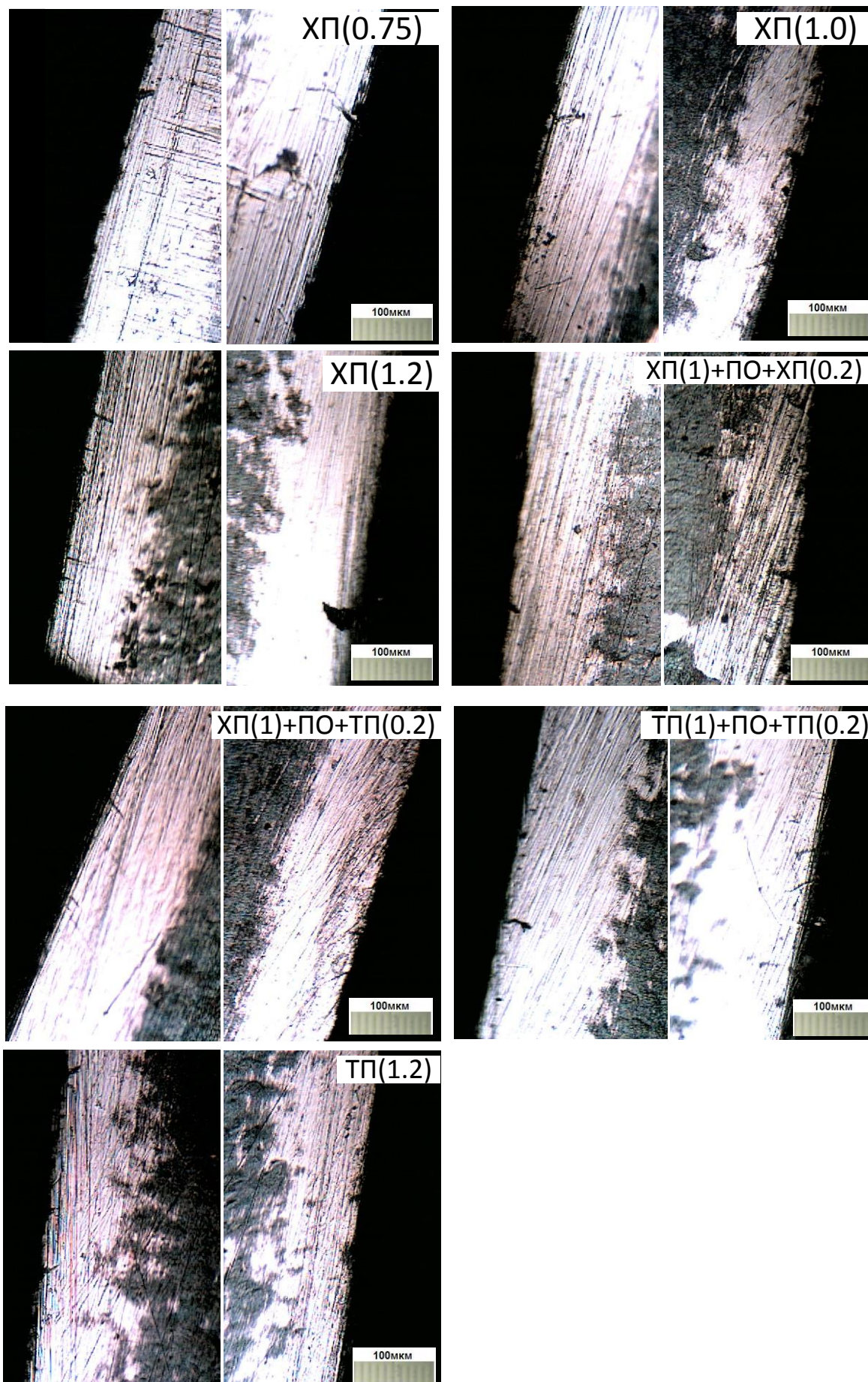


Рисунок 3.2 – Вид поверхностных трещин после разных режимов ТМО

После ХП(1.2) и отжига при 400 °С длина и концентрация трещин максимальна, при этом наблюдается большее число широко открытых трещин по сравнению с другими режимами ТМО, а следовательно, вероятность их закрытия минимальна.

По результатам измерений длины и концентрации микротрещин построили диаграммы, позволяющие проследить изменения этих характеристик в зависимости от режима ТМО (рисунок 3.3). Из рисунка 3.3 видно, что средняя длина поверхностных трещин после обработки по режиму ХП(0.75) составляет 16 ± 2 мкм, а концентрация 19 ± 1 мм⁻¹. С увеличением степени ХП до $e=1.0$ длина трещин резко возрастает до 24 ± 4 мкм и до 25 ± 4 мкм с концентрацией 22 ± 1 мм⁻¹ при $e=1.2$. Включение в режим ТМО промежуточного отжига (при ТМО по режиму ХП(1)+ПО+ХП(0.2)) приводит к уменьшению длины трещин до 19 ± 4 мкм и концентрации до 21 ± 2 мм⁻¹. Дальнейшее увеличение вводимой тепловой энергии (теплой прокатки) в процессе ТМО, ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2) ведет к еще большему уменьшению их длины: до 17 ± 2 мкм и до 16 ± 3 мкм, и концентрации до 19 ± 2 мм⁻¹, а при полностью теплой деформации после ТП(1.2) до 18 ± 1 мм⁻¹.

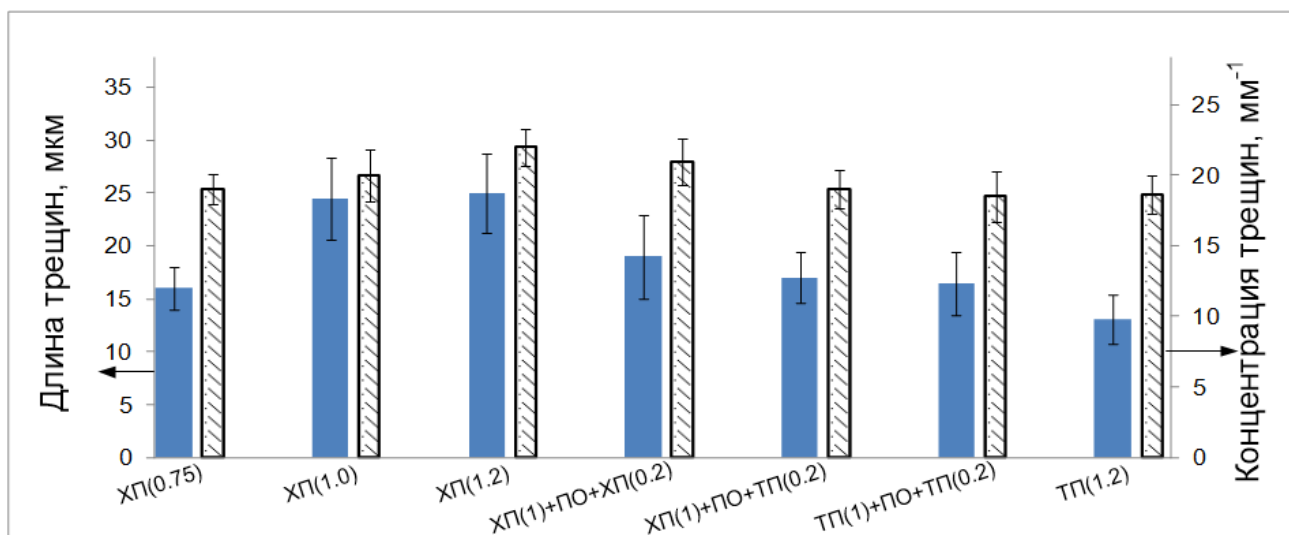


Рисунок 3.3 - Наведенные трещины в процессе ТМО (длина (синий столбец) и концентрация трещин (белый столбец)) после разных режимов ТМО

В разделе 5.4 будет рассмотрена корреляция характеристик ТМО по разным режимам с результатами функциональных усталостных испытаний.

3.3 Исследование мартенситных превращений в СПФ Ti-50.26 ат.%Ni с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии

Исследование кинетики мартенситных превращений принципиально важно по двум основным причинам. Во-первых, критические точки мартенситных превращений M_n и M_k (начала и окончания прямого), A_n и A_k (начала и окончания обратного), T_R (начала промежуточного) являются не только фундаментальными физическими параметрами, но и непосредственно функциональными свойствами, определяя температуры наведения ЭПФ и восстановления формы. Во-вторых, положение температуры деформации (при испытаниях и исследованиях) относительно точки M_n определяет области преимущественной или исключительной реализации эффекта памяти формы и сверхупругости и параметры этих эффектов. В-третьих, выявляется стадийность превращения. Поэтому важно удостовериться, что температурные условия исследования и испытания одинаковы для всех обработок, т.е. температура исследования и испытания находится на одинаковом расстоянии от точки M_n .

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследовали кинетику мартенситных превращений после ТМО по следующим режимам: ХП(1.2), ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2).

Для выбора условий дальнейших испытаний определяли характеристические температуры M_n , A_k , а также «пиковые» температуры M_p , A_p прямого и обратного превращений для сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по всем режимам и представлены в таблице 3.1. Кривые ДСК, полученные при нагреве и охлаждении со скоростью 10 °C/мин в образцах термомеханически обработанного сплава, приведены на рисунке 3.4.

Таблица 3.1 – Характеристические температуры сплава Ti-50.26 ат.%Ni после различных режимов ТМО

№	Режим	A_k , °C	A_p , °C	M_n , °C	M_p , °C
1	ХП(0.75)	80	61	58	55
2	ХП(1.0)	75	60	58	55
3	ХП(1.2)	75	63	58	52
4	ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	80	69	62	58
5	ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	80	66	61	55
6	ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	83	67	61	55

Температуры M_n и M_p практически не изменяются с увеличением истинной деформации ϵ от 0.75 до 1.2 и с включением в схему ТМО теплой прокатки и

промежуточного отжига. Область превращения $M \rightarrow A$ расширяется, температура A_k сдвигается в сторону высоких температур, а A_n в сторону низких температур с уменьшением e до 0.75 и с включением тепловой прокатки и промежуточного отжига. Однако стоит заметить, что все температуры достаточно близки друг к другу после всех режимов ТМО.

Более точными характеристиками критических точек мартенситных превращений по кривым ДСК служат «пиковые» температуры превращений, соответствующие экзо- и эндотермическим пикам на кривых ДСК, значения которых приведены над пиком на рисунке 3.4. Характер кривых ДСК после ТМО по всем режимам одинаков: при нагреве наблюдается один эндотермический пик $B19' \rightarrow B2$ -превращение, а при охлаждении экзотермический пик с размытым в сторону низких температур «хвостом» $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ -превращения.

Как видно из рисунка 3.4, термомеханическая обработка практически не влияет и на пиковые температуры мартенситных превращений. Во всех случаях эти температуры $M \rightarrow A$ превращения лежат в пределах 63-69°C. И в случае $A \rightarrow M$ превращения его температуры лежат в узком диапазоне 52-59°C.

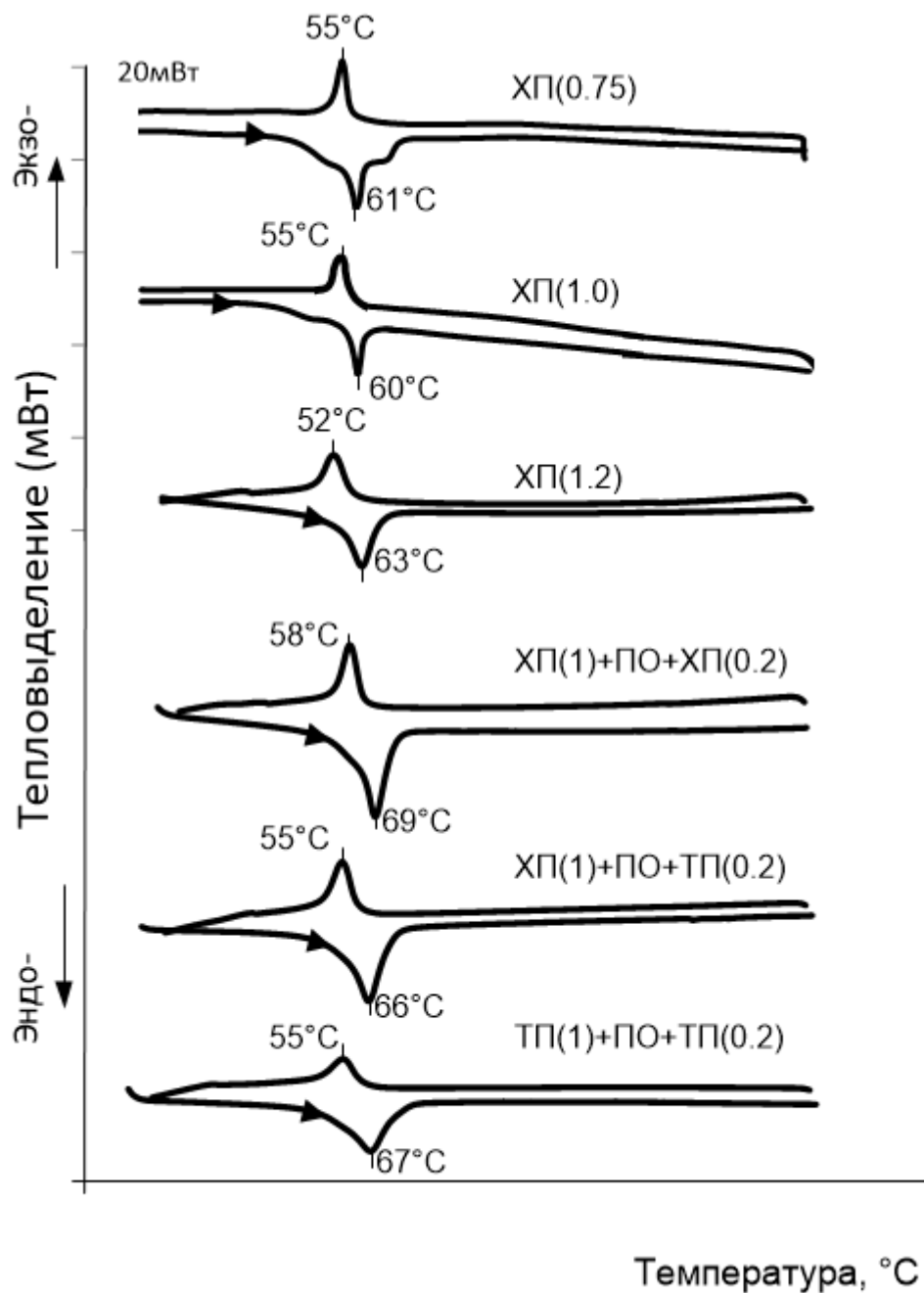


Рисунок 3.4 – Кривые ДСК для разных режимов ТМО сплава Ti-50.26 ат.%Ni.

Указаны пиковые температуры мартенситных превращений.

Таким образом, температуры прямого и обратного мартенситных превращений сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам достаточно близки, следовательно одинаковые температурные условия их исследований и испытаний обеспечиваются.

3.4 Рентгенографическое исследование СПФ Ti-50.26 ат. %Ni после ТМО

Рентгенографическое исследование позволяет не только судить о фазовом состоянии сплава при различных температурах, но и дополнить выводы о дефектности структуры аустенита, рассчитать параметры решеток аустенита и мартенсита, а по ним – теоретический ресурс обратимой деформации.

Рентгенографическое исследование сплава Ti-50.26 ат. %Ni проводили при комнатной температуре, определяя фазовое состояние сплава и угловые координаты рентгеновских линий B19'-мартенсита, промежуточной R-фазы и B2-аустенита.

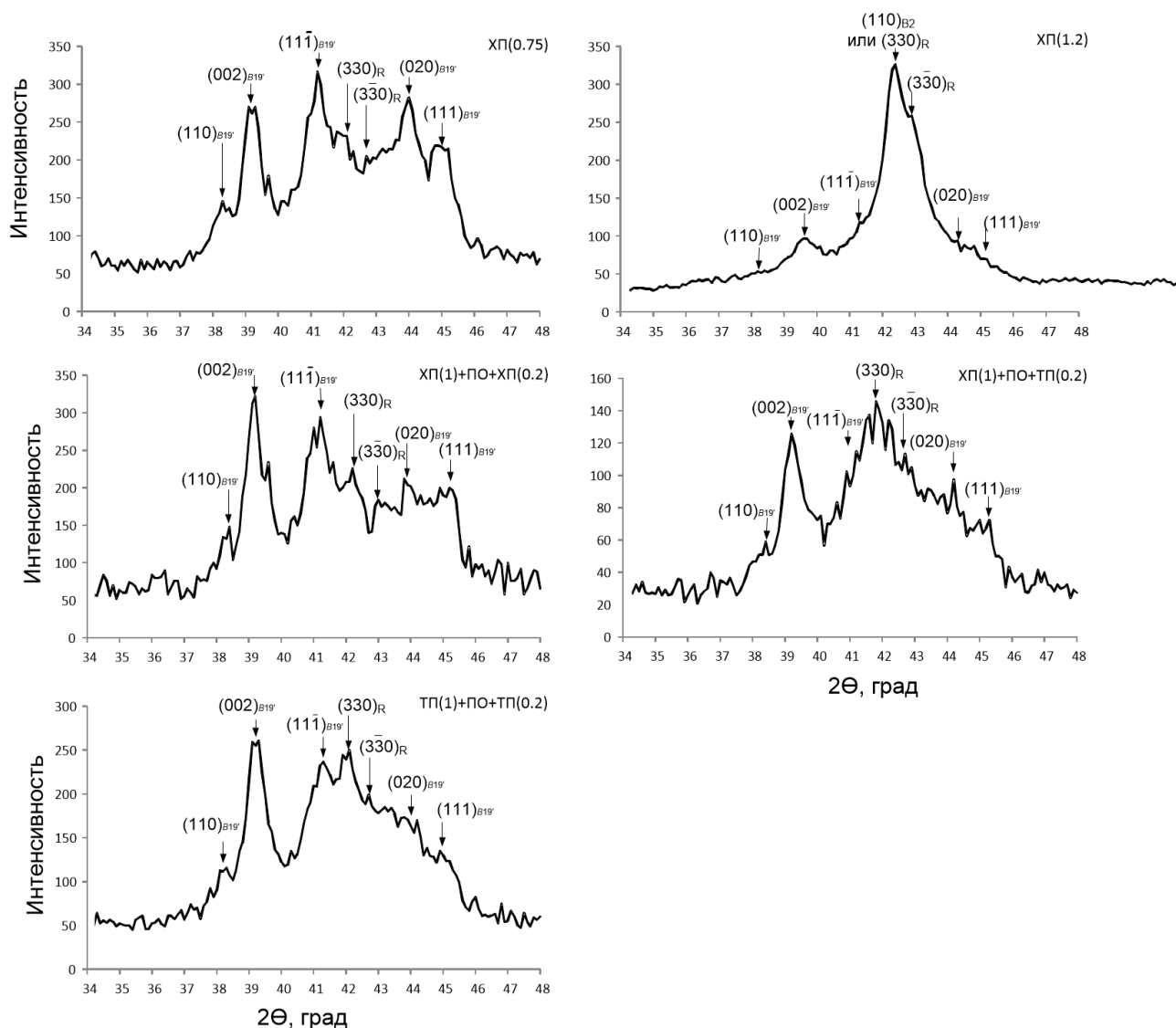


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы сплава Ti-50.26 ат. %Ni после ТМО по разным режимам

По данным рентгенографического анализа изменение степени истинной деформации ϵ с 0.75 до 1.2 и включение в схему ТМО промежуточного отжига при 400°C, 1ч и теплой

прокатки со степенью деформации $\epsilon=0.2$ при общей накопленной деформации $\epsilon=1.2$ изменяет количественное соотношение фаз при комнатной температуре: количество В2-аустенита уменьшается, а В19'-мартенсита и R-фазы увеличивается (рисунок 3.5). После ТМО по режиму ХП(1.2) наблюдается в основном В2-аустенит и небольшое количество R-фазы и В19'-мартенсита. При уменьшении степени истинной деформации до $\epsilon=0.75$ после ХП(0.75) наблюдается в основном В19'-мартенсит и некоторое количество R-фазы (рисунок 3.5).

Такая же закономерность наблюдается и в случае включения промежуточного отжига и теплой прокатки в ТМО с накопленной деформацией $\epsilon=1.2$: в основном наблюдается В19'-мартенсит и небольшое количество R-фазы. Причем, при увеличении количества тепловой энергии, включаемой в процесс ТМО, количество R-фазы при комнатной температуре увеличивается. При этом в случае режима ТП(1)+ПО+ТП(0.2) наблюдается большое количество R-фазы (рисунок 3.5)

Угловые координаты рентгеновских линий В19'-мартенсита при комнатной температуре определяли после следующих режимов ТМО: ХП(0.75), ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2). В случае режима ХП(1.2) угловые координаты рентгеновских линий В19'-мартенсита точно определить не удалось из-за большого количества присутствующего В2-аустенита и R-фазы. Для последующих расчетов их применяли такими же, как и после ТМО по режиму ХП(1)+ПО+ХП(0.2), что соответствовало и данным [23].

Угловые координаты рентгеновских линий В19'-мартенсита практически не изменяются с повышением дефектности структуры исходного аустенита при изменении степени деформации от $\epsilon=0.75$ до 1.2 и при введении тепловой деформации и промежуточного отжига при $\epsilon=1.2$ (рисунок 3.5).

В соответствии с определенными угловыми координатами рентгеновских линий В19'-мартенсита были вычислены параметры его решетки: a , b , c и β (таблица 3.2).

Как видно из таблицы 3.2, параметры решетки В19'-мартенсита после ТМО по разным режимам в пределах погрешности не различаются. В то же время их величины отличаются от соответствующих параметров закаленного мартенсита в те же стороны и на такие же величины, что и в предыдущих исследованиях в случае образования мартенсита из нанокристаллического или полигонизованного аустенита [21, 23].

Таблица 3.2 – Параметры решетки мартенсита при М→А превращении сплава Ti-50.26 ат.%Ni (съемка при $T_{\text{комн}}$)

Обработка	Параметры решетки мартенсита			
	a , Å	b , Å	c , Å	β , град
Закалка 700°C [23]	2.8892 ± 0.0029	4.1204 ± 0.0013	4.6487 ± 0.0012	97.68 ± 0.08
ХП(0.75)	2.8898 ± 0.012	4.1195 ± 0.0044	4.6265 ± 0.0035	96.99 ± 0.26
ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	2.886 ± 0.0106	4.1220 ± 0.0044	4.6311 ± 0.0034	97.16 ± 0.23
ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	2.8827 ± 0.0075	4.1187 ± 0.0045	4.6220 ± 0.0038	96.88 ± 0.17
ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	2.8878 ± 0.0082	4.1249 ± 0.0045	4.6268 ± 0.0037	96.83 ± 0.20

Для оценки дефектности решетки В2-аустенита рентгенографическое исследование проводили при температуре 150 °С в области стабильного аустенита. Результаты рентгенографического исследования В2-аустенита представлены в таблице 3.3 и на рисунке 3.6. Ширину рентгеновских линий определяли на половине высоты рентгеновского пика.

С увеличением степени исходной деформации при ХП с $e=0.75$ до $e=1.2$ ширина линий В2-аустенита, измеренная после ПДО, заметно растет с 0.46 до 0.52 град. для линии $\{110\}$ В2 и с 0.64 до 0.72 град. для линии $\{211\}$ В2. При включении в схему ТМО с исходной деформацией $e=1.2$ промежуточного отжига при 400 °С, 1 ч в различных комбинациях с ХП и ТП ширина линий не изменяется по сравнению с режимом ХП(1.2).

Создается впечатление, что ширину линии аустенита, т.е. дефектность решетки, после ПДО при 400 °С, 1ч определяет только степень наводимой деформации независимо от сочетания ХП, ТП, ПО (чем больше e , тем больше B_{hkl}). В действительности это вполне объяснимо.

Основной вклад в ширину линии в нашем случае вносят два фактора – плотность дислокаций и размер зерна (напряжениями 2-го рода после ПДО при 400 °С, 1ч следует пренебречь): чем больше плотность дислокаций и меньше размер зерна, тем больше B_{hkl} . По данным [107] в области низких температур ПДО значительно больше вклад малой величины зерна, а при высоких немного больше становится вклад плотности дислокаций. То есть, существует переходная область температур ПДО, где вклады в ширину линий обоих

факторов близки. Для «чистых» НСС и НКС сплава Ti-50.26 ат.%Ni это область температур ПДО 350-400 °С [107].

Таблица 3.3 – Ширина рентгеновских линий $\{110\}$, $\{211\}$ аустенита сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам

№	Обработка	$2\theta_{\{110\}}$, град	$2\theta_{\{211\}}$, град
1	ХП(0.75)	0.46	0.64
2	ХП(1.0)	0.50	0.68
3	ХП(1.2)	0.52	0.72
4	ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	0.50	0.72
5	ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	0.51	0.72
6	ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	0.50	0.72

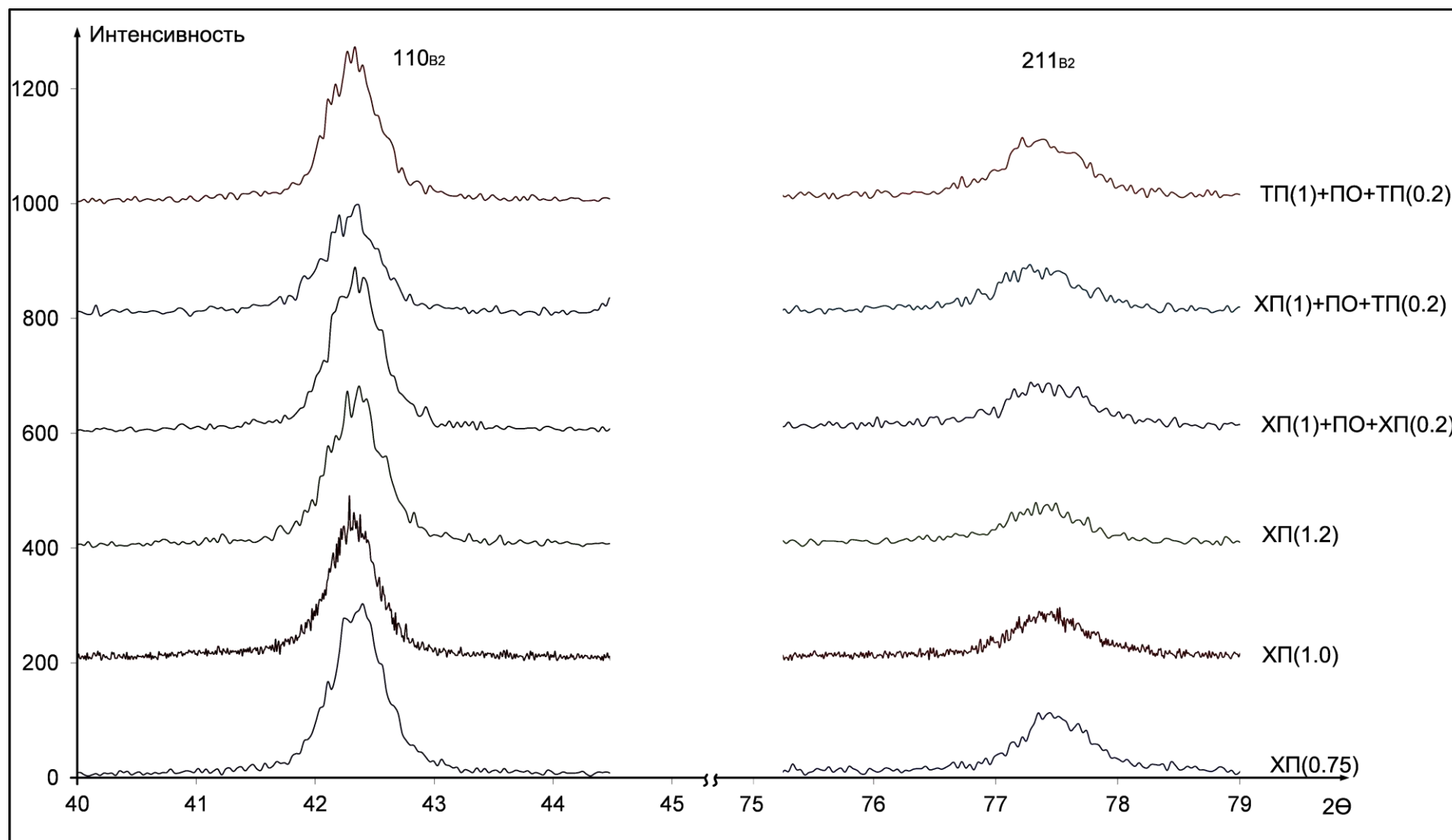


Рисунок 3.6 – Профили рентгеновских линий аустенита сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам

Полученные результаты рентгеновского анализа структуры аустенита не противоречивы, но они не дают возможности судить об отличиях структуры сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам.

Также в настоящей работе проводили расчет параметров решеток B2-аустенита методом экстраполяции. Угловые координаты рентгеновских линий B2-аустенита представлены в таблице 3.4. С увеличением логарифмической деформации ϵ с 0.75 до 1.2 линии аустенита сдвигаются к меньшим углам.

Таблица 3.4 – Угловые координаты рентгеновских линий и период решетки аустенита (съемка при 150 °С) сплава Ti-50.26 ат.%Ni по разным режимам ТМО

Режимы	{110}	{211}	a , Å
	$2\theta_{110}$, град	$2\theta_{211}$, град	
Закалка 700°C [23]	-	-	3.0151±0.0006
ХП(0.75)	42.37	77.47	3.0155±0.0006
ХП(1.0)	42.32	77.44	3.0153±0.0006
ХП(1.2)	42.33	77.40	3.0171±0.0006
ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	42.33	77.37	3.0191±0.0006
ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	42.32	77.35	3.0198±0.0006
ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	42.31	77.40	3.0166±0.0006

Расчет параметров решетки B2-аустенита дает не вполне логичные результаты (таблица 3.4): после ХП(0.75) и ХП(1.02) $a_{B2} \approx 3.0154$ Å, практически совпадая с a_{B2} этого сплава после закалки ($a_{B2} = 3.0151$ Å), а после ХП(1.2) в трех остальных образцах (с промежуточным отжигом) a_{B2} заметно выше (3.0171-3.0198 Å). В принципе, такое превышение может быть обусловлено наличием небольших остаточных напряжений I рода (сжимающих параллельно поверхности, ≈ 150 МПа). Но тогда непонятно, почему эти напряжения есть в случае исходной ХП(1.2), но вовсе отсутствуют после ХП(0.75) и ХП(1.02). Следует иметь в виду, что указанные различия параметров решетки аустенита (± 0.002 Å) не превышают погрешностей определения параметров решетки мартенсита и на порядок меньше разности между ними после закалки и ТМО (таблица 3.4).

3.5 Текстурный анализ аустенита сплава Ti-50.26 ат.%Ni

Особенности формирования текстуры после ИПД с различными степенями деформации $e=0.75 - 1.2$, а также с включением в ТМО теплой прокатки и промежуточного отжига интересны с точки зрения ее влияния на функциональные свойства, а также на механическое поведение. Результаты анализа прямых полюсных фигур $(110)_{B2}$ для режимов ТМО: ХП(0.75), ХП(1.0), ХП(1.2), ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2), – представлены на рисунке 3.7. Для определения текстурных компонент по ППФ использовали стандартные проекции, соответствующие кристаллической структуре исследуемого сплава ($[100]$, $[110]$, $[111]$, $[112]$, $[221]$ и $[332]$).

Результаты анализа прямых полюсных фигур $(110)_{B2}$ показали, что после ХП(0.75) текстура В2-аустенита многокомпонентная: $\{001\}\langle 230\rangle/\langle 110\rangle$, $\{110\}\langle 001\rangle$ и $\{113\}\langle 332\rangle$ (рисунок 3.7). Компонента текстуры $\{113\}\langle 332\rangle$ острая с интенсивностью $I=437$, рассчитанная обратимая деформация, соответствующая этой компоненте, не определена (рисунок 1.8).

После ХП(1.0) текстура становится двухкомпонентной: $\{001\}\langle 230\rangle/\langle 110\rangle$, $\{110\}\langle 001\rangle$. Максимум интенсивности располагается между этими компонентами и составляет $I=566$, поэтому различить к какой именно компоненте относится этот максимум проблематично (рисунок 3.7).

После ХП(1.2) в текстуре аустенита сплава Ti-50.26 ат.%Ni наблюдаются три компоненты ($\{001\}\langle 230\rangle/\langle 110\rangle$, $\{110\}\langle 001\rangle$ и $\{112\}\langle 110\rangle$), т.е. текстура представляет собой смесь текстур α -фибровых I и II, (рисунок 3.7). Компонента текстуры $\{001\}\langle 230\rangle/\langle 110\rangle$ острая с интенсивностью $I=424$. Обе $\{001\}\langle 230\rangle/\langle 110\rangle$ и $\{112\}\langle 110\rangle$ компоненты соответствуют рассчитанной обратимой деформации $\sim 5.5\%$ (рисунок 1.8). Текстура компонента $\{110\}\langle 001\rangle_{B2}$ приводит к обратимой деформации $\sim 3\%$ (рисунок 1.8).

После ХП(1)+ПО+ХП(0.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) текстура двухкомпонентная $\{001\}\langle 230\rangle/\langle 110\rangle + \{110\}\langle 001\rangle$. Максимум интенсивности наблюдается у текстуры рекристаллизации $\{110\}\langle 001\rangle$, которая приводит к самой низкой обратимой деформации, (рисунок 1.8). Поэтому компонента $\{110\}\langle 001\rangle$ должна снижать обратимую деформацию, которая может быть обусловлена компонентой $\{001\}\langle 230\rangle/\langle 110\rangle$, в случае если в текстуре сплава она единственная (рисунок 1.8).

После ТП(1)+ПО+ТП(0.2) текстура аустенита двухкомпонентная: $\{111\}\langle 110\rangle$ и $\{112\}\langle 110\rangle$. Первая компонента с более высокой интенсивностью ($I=388$), чем вторая ($I=286$). Текстура деформации $\{111\}\langle 110\rangle$ приводит к низкой анизотропии функциональных свойств (рисунок 1.8), и обе компоненты обеспечивают высокий ресурс обратимой деформации $\sim 5.5\%$ (рисунок 1.8).

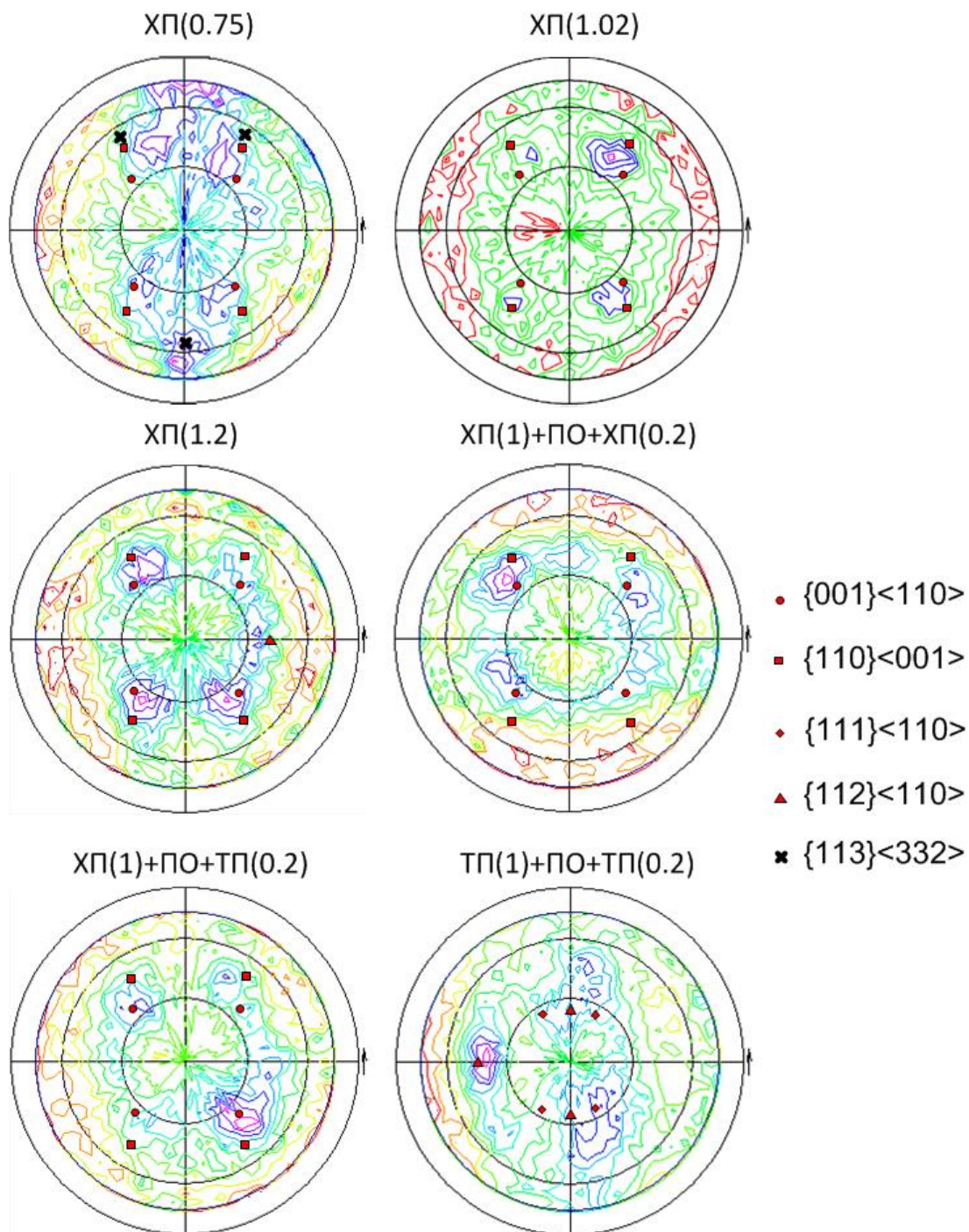


Рисунок 3.7 – Прямые полюсные фигуры для режимов: ХП(0.75), ХП(1.0), ХП(1.2), ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2), построенные для линии $(110)_{B2}$

Таким образом, анализ прямых полюсных фигур показал многокомпонентную текстуру аустенита после ТМО по всем режимам. Однако анализ прямых полюсных фигур не дает однозначного результата, так как оценивается только по одной полюсной фигуре $(110)_{B2}$. Кроме того, в случае ППФ многокомпонентная текстура может быть результатом совмещения различных текстурных ориентаций, поэтому для всех режимов ТМО применили методы ФРО и ОПФ.

Для более детального анализа использовали функцию распределения ориентировок и обратную полюсную фигуру, вычисленные на основе трех прямых полюсных фигур: (110), (200) и (211), - с помощью компьютерной программы текстурного анализа «X'pert texture». На рисунке 3.8 показаны сечения ФРО при значении эйлеровского угла $\varphi_2=0^\circ$ или 90° для шести обработок: после интенсивной ХП и комбинированной ХП, ТП и ПО, каждая из которых завершалась ПДО при 400°C , 1 ч. Компоненты текстуры (hkl)[uvw] во всех случаях могут быть качественно определены в соответствии с величиной плотности их ориентаций, используя соотношения между эйлеровскими углами $\{\varphi_1, \Phi, \varphi_2\}$ и (hkl)[uvw] согласно уравнениям, приведенным в [33].

При $\varphi_2=0^\circ$ (или 90°) и $\Phi=90^\circ$ вычисленная основная компонента текстуры точно соответствует плоскости $\{100\}$ и с небольшим отклонением - направлению $[011]$ (рисунок 3.8).

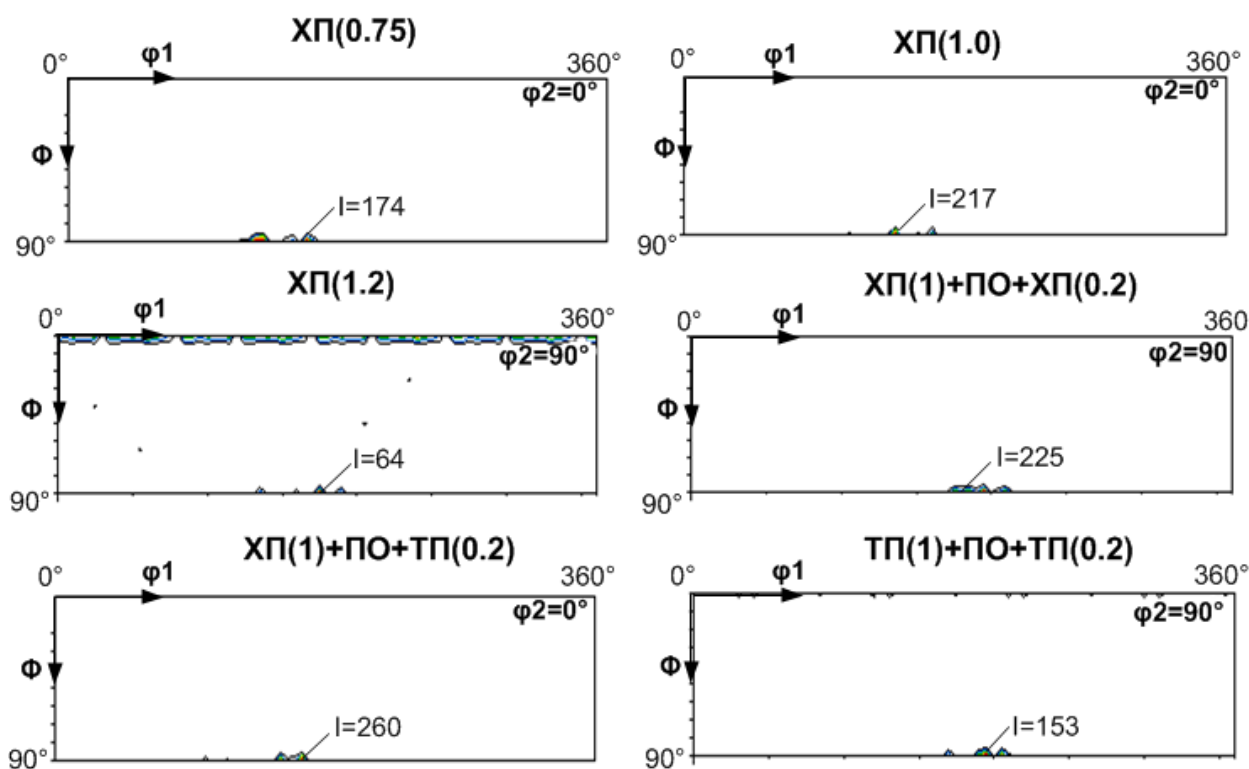
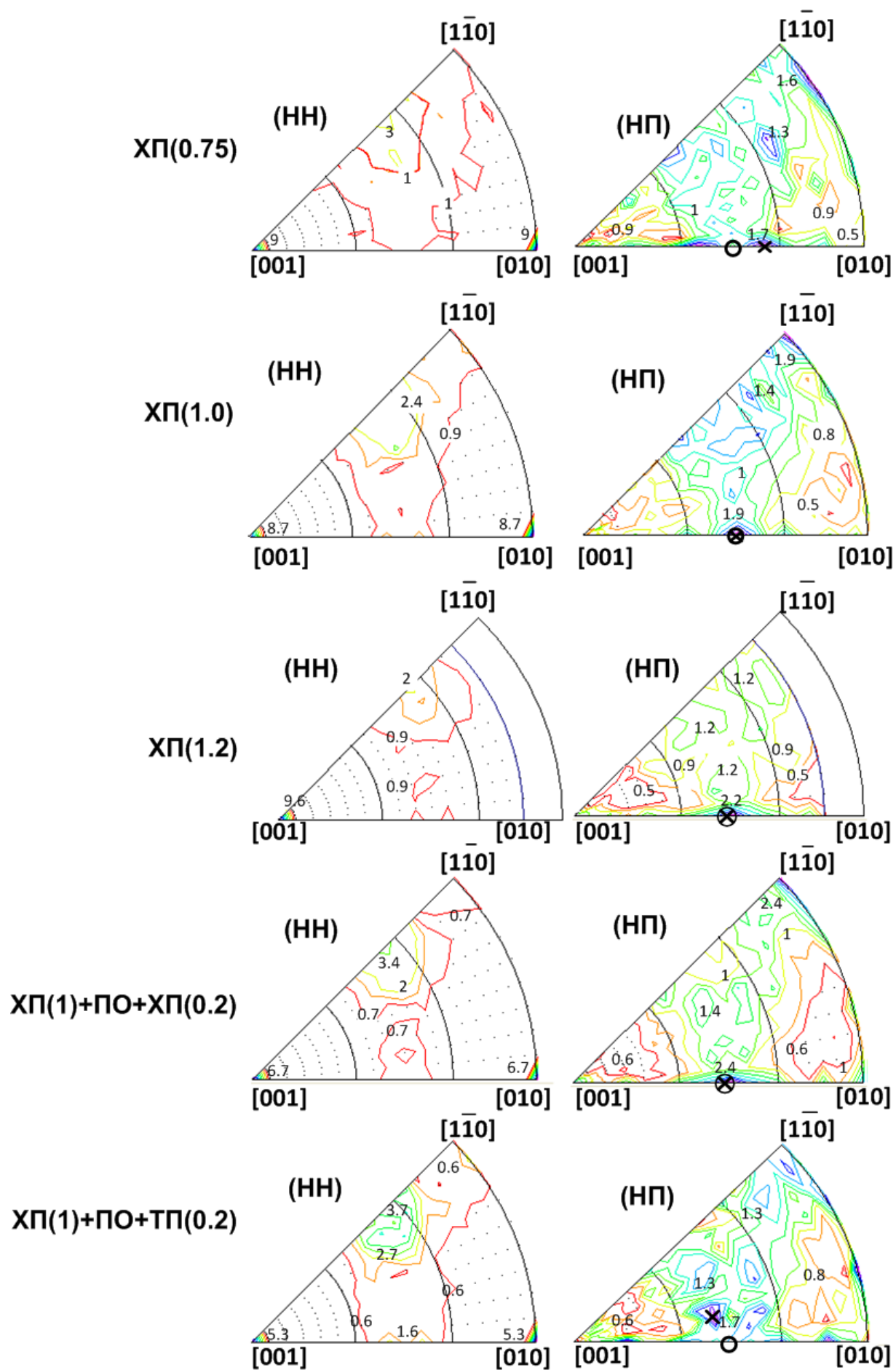


Рисунок 3.8 – Сечения ФРО при $\varphi_2=0$ и 90° для всех режимов ТМО

Для более детального анализа рассмотрим обратные полюсные фигуры (рисунок 3.9).

Из анализа обратных полюсных фигур следует, что направление $[011]_{B2}$ располагается весьма близко к максимумам ОПФ. Таким образом, основная компонента текстуры аустенита после всех режимов ТМО сплава Ti-50.26 ат.%Ni соответствует $\{100\}\langle 011\rangle$. На рисунке 3.8 представлена величина ФРО (плотность ориентаций) для текстурной компоненты $\{100\}\langle 011\rangle$ в зависимости от режима ТМО.



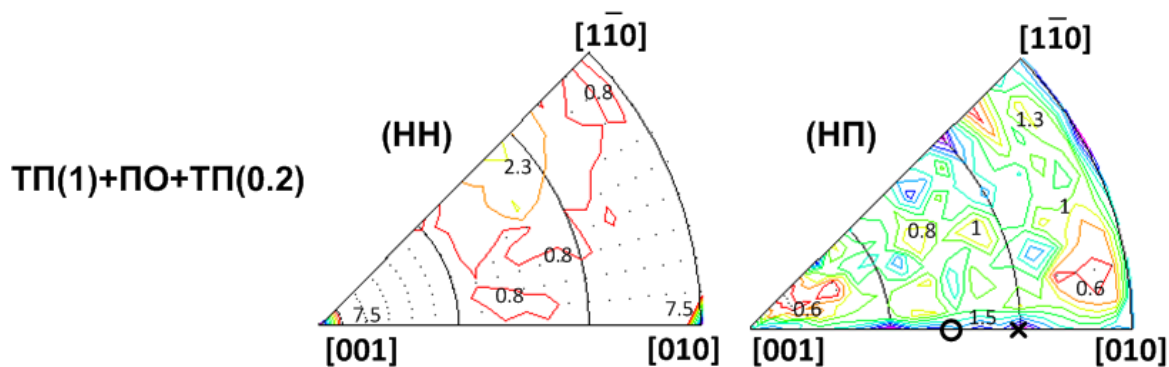


Рисунок 3.9 – Обратные полюсные фигуры, соответствующие направлению нормали (НН) к плоскости прокатки и направлению прокатки (НП) для всех режимов ТМО. О – положение полюса $[011]_{B2}$, x – положение максимума ОПФ

Обращает на себя внимание тот факт, что в соответствии с рисунком 3.8 текстурная компонента $\{100\}\langle 110 \rangle_{B2}$ после повышения логарифмической деформации до $e=1.2$ ослабляется. Объяснение этого наблюдения заключается в следующем: при ХП, $e=1.2$ количество аморфной фазы больше, чем после ХП, $e=0.75$ и 1.0 или режимов ТМО, включающих ТП и ПО. При нанокристаллизации аморфной фазы возникающие зерна имеют произвольную ориентировку, вследствие чего наблюдается снижение ориентационной плотности после ХП(1.2).

* *

*

Таким образом, увеличение степени деформации e с 0.75 до 1.2 приводит к увеличению доли НКС по сравнению с НСС, сохранению основной компоненты текстуры $\{001\}[110]_{B2}$ и уменьшению плотности дислокаций, и увеличению длины и концентрации поверхностных трещин. В свою очередь включение в схему ТМО тепловой деформации при температуре 150 °С в комбинациях с промежуточным отжигом при 400 °С, 1 час со степенью деформации $e=1.2$ приводит к увеличению доли НСС по сравнению с НКС, а также сохраняет текстурную компоненту $\{001\}[110]_{B2}$ в качестве основной, и уменьшает длину и концентрацию трещин. Температуры мартенситных превращений после ТМО по разным режимам достаточно близки, следовательно одинаковые температурные условия их исследований и испытаний обеспечиваются.

4 Расчет теоретического ресурса обратимой деформации сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам

Определение параметров решетки B19'-мартенсита и B2-аустенита в сплавах Ti-Ni позволяет теоретически рассчитать кристаллографический ресурс обратимой деформации (максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении B2→B19' в приближении монокристалла) и сопоставить его значения после ТМО по разным режимам. Кристаллографический ресурс служит еще и индикатором дефектности решетки СПФ Ti-Ni: он тем меньше, чем больше дефектность решетки [23].

Теоретический (кристаллографический) ресурс обратимой деформации СПФ в приближении монокристалла определяется максимальной деформацией кристаллической решетки при мартенситном превращении. На практике используют разные методы оценки теоретического ресурса обратимой деформации, принимая в качестве такого ресурса следующие величины: (1) максимальную деформацию решетки при мартенситном превращении в приближении монокристалла – превращение «монокристалл аустенита ↔ монокристалл мартенсита» [16, 21, 29]; 2) максимальную макродеформацию в приближении изотропного поликристалла, когда зерна аустенита ориентированы хаотически, но либо (а) деформация решетки усредняется по всем ориентировкам в пределах стандартного стереографического треугольника, либо (б) в каждом зерне реализуется только наиболее благоприятный ориентационный вариант мартенсита [23]; 3) деформацию решетки в заданном направлении относительно осей образца (схемы деформации) с учетом текстуры исходного аустенита [20, 27, 35, 36]; 4) деформацию формы превращенной области при превращении аустенита в мартенсит с определенным вариантом ориентационного соотношения, с учетом двойникования мартенситных вариантов в кристалле мартенсита [18, 20, 35, 36]. Величина ресурса обратимой деформации по варианту (3) может быть как меньше, так и больше, чем по варианту (2).

Ранее было показано, что максимальная деформация решетки при мартенситном превращении (кристаллографический ресурс обратимой деформации в приближении монокристалла, метод 1) ε_{mono}^{max} СПФ Ti-50.26 ат.%Ni имеет наибольшую величину в случае образования мартенсита из рекристаллизованного аустенита при обычной закалке: $\varepsilon_{mono}^{max} = 11.48\%$ (таблица 4.1). В нашем случае после ТМО по всем режимам эти ресурсы меньше, что согласуется с данными [21, 23, 105], и между собой существенно не различаются (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Параметры решетки мартенсита и максимальная деформация решетки при мартенситном превращении сплава Ti-50.26 ат. %Ni (съемка при $T_{\text{комн}}$)

Обработка	Аустенит	Параметры решетки мартенсита				$\varepsilon_{\text{mono}}^{\text{max}}$, %
	a , Å	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	
Закалка 700°C [23]	3.0151 ± 0.0006	2.8969 ± 0.0014	4.1228 ± 0.0026	4.6435 ± 0.0012	97.47 ± 0.08	11.48 \pm 0.06
ХП(0.75)	3.0155 ± 0.0006	2.8898 ± 0.012	4.1195 ± 0.0044	4.6265 ± 0.0035	96.99 ± 0.26	10.84 \pm 0.17
ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	3.0191 ± 0.0006	2.886 ± 0.0106	4.122 ± 0.0044	4.6311 ± 0.0034	97.16 ± 0.23	10.88 \pm 0.16
ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	3.0198 ± 0.0006	2.8827 ± 0.0075	4.1187 ± 0.0045	4.622 ± 0.0038	96.88 ± 0.17	10.5 \pm 0.13
ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	3.0166 ± 0.0006	2.8878 ± 0.0082	4.1249 ± 0.0045	4.6268 ± 0.0037	96.83 ± 0.20	10.71 \pm 0.14

Кристаллографический ресурс обратимой деформации в приближении монокристалла в пределах ошибки не различается после следующих режимов ТМО: ХП(0.75), ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2).

Проведенный текстурный анализ позволяет оценить теоретический ресурс обратимой деформации поликристаллического сплава Ti-50.26 ат. %Ni после ТМО по разным режимам с учетом особенностей текстуры (рисунок 4.1, таблица 4.2, таблица 4.3). Относительная плотность ориентаций $R_{\langle hkl \rangle}$ в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, рассчитанная из обратных полюсных фигур, и соответствующий теоретический ресурс обратимой деформации $\varepsilon_{\text{poly}}^{\text{max}3}$, рассчитанный по методу [20], представлены в таблице 4.2 для пяти режимов ТМО. Величины теоретического ресурса обратимой деформации, рассчитанные с учетом ФРО по 12500 ориентировкам в пределах стандартного треугольника: $\varepsilon_{\text{poly}}^{\text{max}1}$ в предположении реализации наиболее благоприятного ориентационного варианта мартенсита в каждом зерне и $\varepsilon_{\text{poly}}^{\text{max}2}$ простым усреднением по всем ориентировкам, представлены в таблице 4.3.

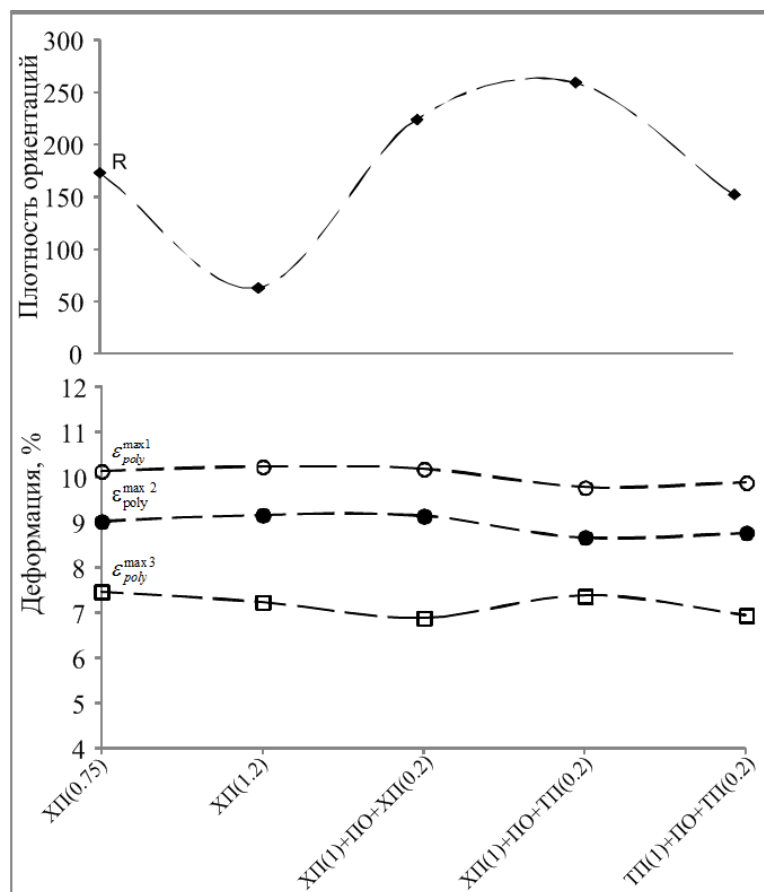


Рисунок 4.1 - Ориентационная плотность текстурной компоненты $\{100\}\langle 110 \rangle_{B2}$ и рассчитанные разными методами ресурсы обратной деформации сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам.

Таблица 4.2 - Относительная полюсная плотность $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ и соответствующий кристаллографический ресурс обратной деформации сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам, рассчитанный по методу [20].

$R_{\langle 100 \rangle}$	$R_{\langle 110 \rangle}$	$R_{\langle 111 \rangle}$	Рассчитанный ресурс обратной деформации $\varepsilon_{poly}^{max3}$, %
ХП(0.75)			
0.74	0.96	0.97	7.47
ХП(1.2)			
1.28	2.61	0.83	7.24
ХП(1)+ПО+ХП(0.2)			
1.82	2.77	1.05	6.89
ХП(1)+ПО+ТП(0.2)			
0.52	1.47	0.61	7.40
ТП(1)+ПО+ТП(0.2)			
1.31	1.35	1.21	6.95

Таблица 4.3 - Ресурс обратимой деформации поликристаллического сплава Ti-50.26 ат. %Ni, рассчитанный по разным методам.

Обработка	Рассчитанный ресурс обратимой деформации, %		
	$\varepsilon_{poly}^{max1}$	$\varepsilon_{poly}^{max2}$	$\varepsilon_{poly}^{max3}$
Закалка 700 °С	10.56	9.26	-
ХП(0.75)	10.14	9.03	7.47
ХП(1.2)	10.24	9.17	7.24
ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	10.19	9.15	6.89
ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	9.78	8.68	7.40
ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	9.89	8.78	6.95

Из анализа рисунка 4.1 и таблиц 4.2 и 4.3 вытекают следующие выводы:

(1) Величины ресурса обратимой деформации, рассчитанные с учетом текстуры поликристаллического аустенита разными методами, существенно различаются. Для разных режимов ТМО расчет по наиболее адекватному методу, учитывающему реализацию под напряжением в каждом зерне наиболее благоприятного ориентационного варианта мартенсита, дает $\varepsilon_{poly}^{max1}$ около 10%, простое усреднение ориентационных вариантов дает $\varepsilon_{poly}^{max2}$ около 9%, а учет только полюсных плотностей направлений <100>, <110> и <111> - $\varepsilon_{poly}^{max3}$ в пределах 6.89...7.47.

(2) Несмотря на большие различия в ориентационной плотности текстурной компоненты {100}<110>_{B2} после ТМО по разным режимам, различия в теоретическом ресурсе обратимой деформации поликристалла (в пределах одного метода его расчета, $\varepsilon_{poly}^{max1}$ и $\varepsilon_{poly}^{max2}$) невелики и вряд ли выходят за пределы погрешности. Можно только отметить, что включение ТП в схему ТМО приводит к систематически меньшим значениям $\varepsilon_{poly}^{max1}$ и $\varepsilon_{poly}^{max2}$ (на 0.2-0.4%) по сравнению с другими режимами ТМО. В то же время согласно расчету только по трем направлениям, включение ТП в одном случае привело к наибольшему значению $\varepsilon_{poly}^{max3}$ (7.4%), а в другом – к заметно меньшему (6.95%).

* *

*

Таким образом, величины кристаллографического ресурса обратимой деформации в приближении монокристалла после ТМО по разным режимам не различаются. При этом они отличаются от соответствующих параметров мартенсита, образовавшегося из закаленного рекристаллизованного аустенита. В последнем случае кристаллографический ресурс обратимой деформации достигает 11.48 % против 10.5...10.88 % после ТМО. Указанное различие между рассчитанными в этом

приближении ресурсами обратимой деформации после обычной закалки и ТМО обусловлено различиями параметров решетки мартенсита, образовавшегося из «бездефектного» рекристаллизованного и «высокодефектного» наноструктурного аустенита.

Расчет теоретического ресурса обратимой деформации в приближении поликристалла (изотропного в случае закалки и текстурированного в случае ТМО) по методу, учитывающему реализацию в каждом зерне аустенита только наиболее благоприятного ориентационного варианта мартенсита, дает аналогичное соотношение: 10.56 % после закалки и 9.78...10.24 % после ТМО.

Результаты расчета теоретического ресурса обратимой деформации с учетом текстуры не позволяют достаточно уверенно предсказать влияние текстуры на функциональные свойства после ТМО по разным режимам, поскольку не обнаружено существенных различий этого ресурса после ТМО по разным режимам. Более точно проанализировать эти результаты можно, сравнив их с реализацией ресурса обратимой деформации в описанном ниже эксперименте.

5 Функциональные свойства сплавов Ti-Ni

5.1 Статические функциональные свойства сплава Ti-50.26 ат. %Ni

Данный раздел посвящен изучению влияния различных факторов: структурного и текстурного, на величины обратимой деформации и реактивного напряжения, реализующихся в эксперименте. Сравнение экспериментальных величин максимальной обратимой и полностью обратимой деформаций после ТМО по разным режимам с предсказанными теоретически и между собой позволило оценить относительное влияние на эти величины «текстурного» и «структурного» факторов.

5.1.1 Определение максимального реактивного напряжения

В предыдущих работах ранее была получена зависимость максимального реактивного напряжения СПФ Ti-Ni от величины полной наводимой деформации, которая имеет экстремальный характер [108]. С увеличением степени полной наведенной деформации ε_t величина реактивного напряжения увеличивается до максимальной, а при дальнейшем увеличении ε_t значение σ_r^{max} падает. Это поведение обусловлено включением в процесс деформации сплава истинной пластической деформации, которая является необратимой при нагреве сплава. Причем максимум σ_r^{max} соответствует близким значениям ε_t для различных структурных состояний.

В настоящей работе исследовали влияние полной наводимой деформации ε_t на величину максимального реактивного напряжения σ_r^{max} после ТМО по режимам ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2). Определяли значения ε_t , которое приводит к реализации максимального реактивного напряжения после ТМО по всем режимам.

Испытания проводили растяжением при комнатной температуре, причем полную наводимую деформацию ε_t варьировали в интервале 6-9 %. Нагрев после разгрузки и жесткого защемления образца осуществляли до 200°C с последующим охлаждением до комнатной температуры. На рисунок 5.1 представлены полученные кривые «нагрев-охлаждение», а на рисунке 5.2 зависимость величины максимального реактивного напряжения σ_r^{max} от полной наведенной деформации ε_t .

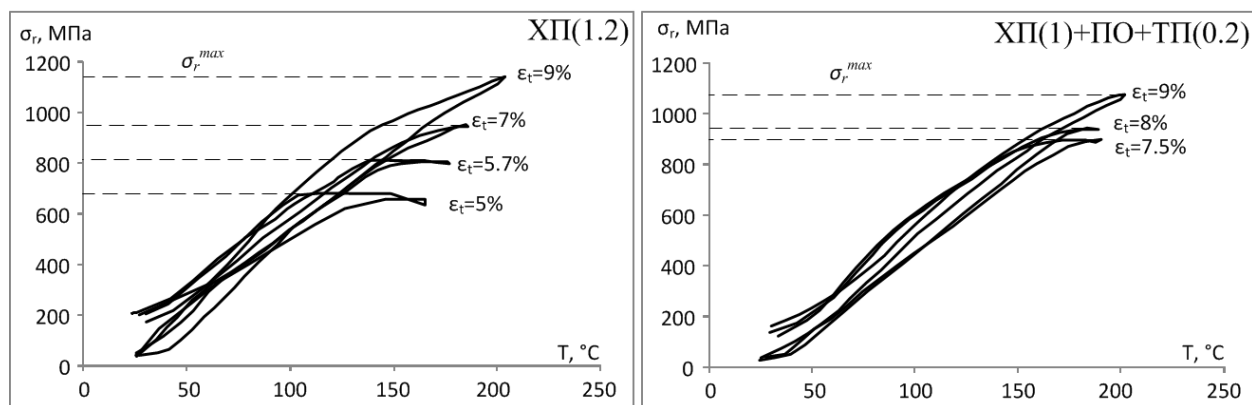


Рисунок 5.1- Кривые «нагрев-охлаждение» в зависимости от величины полной наводимой деформации для разных режимов ТМО

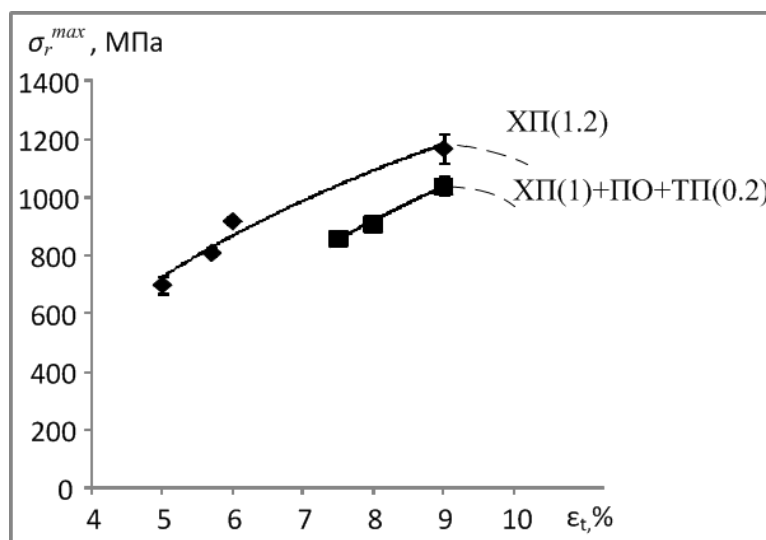


Рисунок 5.2- Зависимость максимального реактивного напряжения от величины полной наводимой деформации

При нагреве деформированного образца реализуется обратное $M \rightarrow A$ превращение, при этом величина реактивного напряжения увеличивается, достигает максимума, после которого наблюдается «плато» напряжения. «Плато» соответствует завершению превращения или его остановлению по достижению максимальной температуры нагрева (200°C).

Максимальное реактивное напряжение σ_r^{max} увеличивается с увеличением полной наводимой деформации ε_t с 6 до 9% (рисунок 5.2), что соответствует результатам работы [108]. Наибольшая величина максимального реактивного напряжения σ_r^{max} наблюдается в случае $\varepsilon_t = 9\%$ после режимов ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2). Поэтому для сравнения максимальных величин реактивного напряжения после ТМО по всем режимам была выбрана $\varepsilon_t = 9\%$.

Таким образом, образцы сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам: ХП(0.75), ХП(1.0), ХП(1.2), ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2), -

нагружали до деформации $\varepsilon_t=9\%$, жестко защемяли и проводили цикл «нагрев-охлаждение» Результаты испытаний представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 –Максимальное реактивное напряжение после ТМО по разным режимам

№	Режимы	σ_r^{max} , МПа
1	ХП(0.75)	940±40
2	ХП(1.0)	990±30
3	ХП(1.2)	1170±50
4	ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	1110±40
5	ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	1030±30
6	ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	940±30

Наибольшая величина реактивного напряжения (1170 МПа) наблюдается после режима ХП(1.2), то есть в случае исходной преимущественно нанокристаллической структуры. При уменьшении степени исходной деформации с $e=1.2$ до $e=0.75$ и при включении промежуточного отжига и теплой деформации в режим ТМО при $e=1.2$ величина σ_r^{max} уменьшается. Наименьшая величина σ_r^{max} (940 МПа) наблюдается в случае смешанной нанокристаллической и наносубзеренной структуры (40х60% соответственно) после режимов ХП(0.75) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2). Режиму ХП(1)+ПО+ТП(0.2) соответствует промежуточная величина σ_r^{max} .

5.1.2 Определение обратимой деформации

Влияние величины полной наводимой деформации ε_t на параметры ЭПФ исследовали на образцах сплава Ti-50.26 ат. %Ni после следующих режимов ТМО: ХП(0.75), ХП(1.2), ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2). Режим ХП(1.0) как промежуточный был исключен с целью сокращения объема испытаний.

Наведение ЭПФ осуществляли растяжением при комнатной температуре до разных степеней деформации ε_t в интервале 7 - 11%. Нагрев образцов до 250 °С после снятия нагрузки осуществляли в печи, измеряя величины обратимой деформации ЭПФ ε_r и остаточной деформации ε_f (таблица 5.2, рисунок 5.3, рисунок 5.4).

Полученные диаграммы деформации растяжением–разгрузкой приведены на рисунке 5.5. Прямая линия под каждой кривой обозначает величину обратимой деформации ЭПФ, определяемую после полной разгрузки и нагрева при 250 °С ($\varepsilon_r^{ЭПФ}$). Случай, когда прямая

линия обратной деформации не доходит до нуля, указывает на наличие остаточной деформации (ε_f).

Остаточная деформация вследствие пластической деформации образцов при растяжении увеличивается с ростом полной наводимой деформации с 7 до 10 % после ТМО по всем режимам. Увеличение ε_f после ХП(0.75) максимально во всем диапазоне полной наводимой деформации по сравнению с другими режимами ТМО и достигает максимального значения 1.5 % при полной наводимой деформации 10 %.

Остаточная деформация коррелирует с величинами фазового предела текучести σ_ϕ и деформационного упрочнения σ_i , характеризуемого здесь напряжением, достигаемым при деформации растяжением на 10 %: после ХП(0.75) наибольшее значение ε_f соответствует наименьшим значениям σ_i и σ_ϕ , а после ХП(1.2) наименьшее значение ε_f соответствует наибольшим значениям σ_i и σ_ϕ .

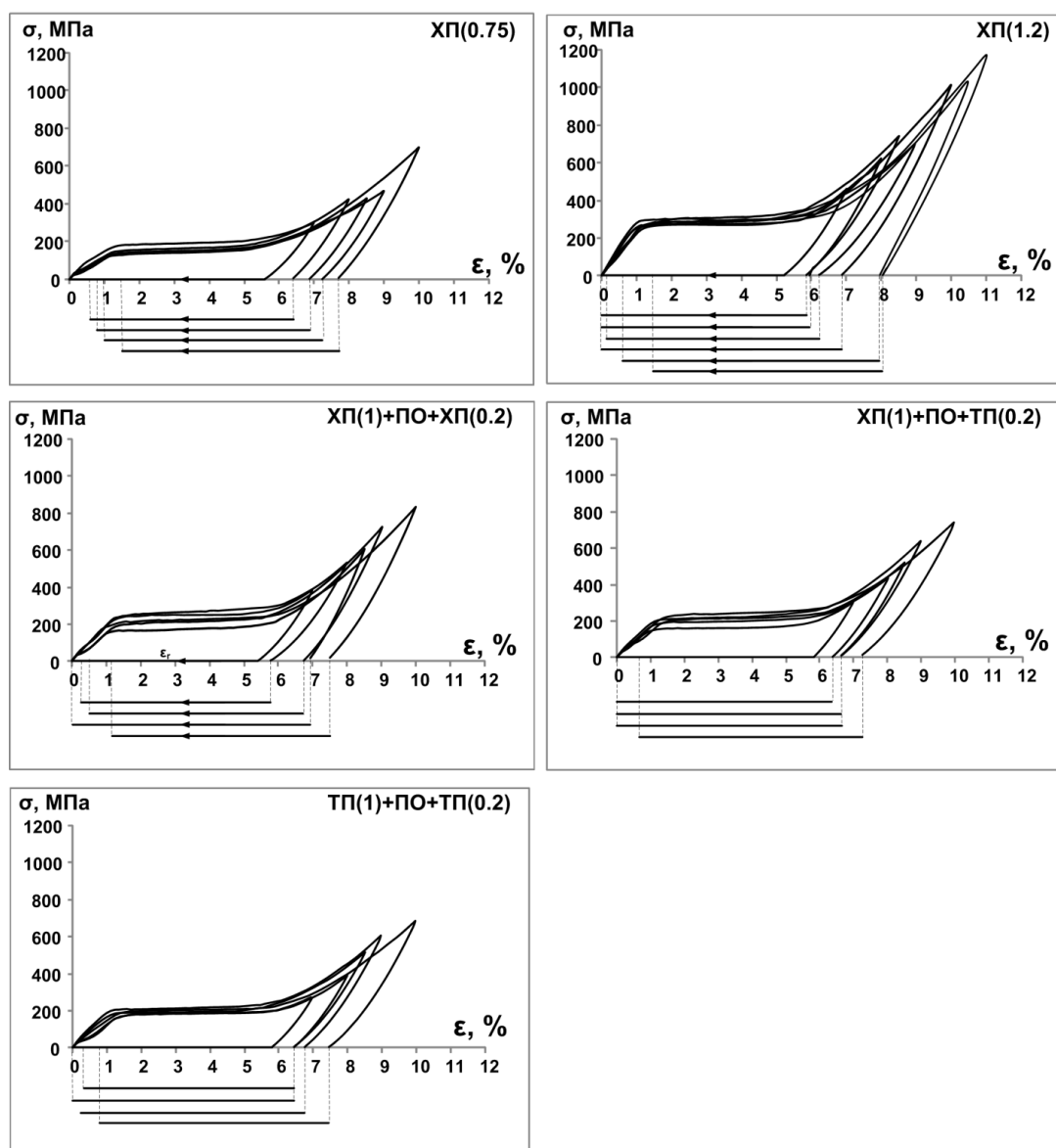


Рисунок 5.3 – Характерные диаграммы деформации-разгрузки сплава Ti-50.26 ат.%Ni после различных режимов ТМО

На рисунке 5.4 и в таблице 5.2 представлены результаты определения параметров восстановления формы СПФ Ti-50.26 ат.%Ni. Здесь в соответствии с рисунком 2.8а,б: ε_t – полная наводимая деформация, ε_i – наведенная деформация, ε_r – полная обратимая деформация, $\varepsilon_r^{\text{ЭПФ}}$ – обратимая деформация, реализующаяся по механизму эффекта памяти формы в результате нагрева при 250°C, $\varepsilon_r^{\text{CV}}$ – обратимая деформация, реализующаяся при разгрузке по механизму сверхупругости, $\varepsilon_r^{\text{max}}$ – максимальная обратимая деформация, $\varepsilon_{r,1}^{\text{max}}$ – максимальная полностью обратимая деформация, ε_f – остаточная необратимая деформация вследствие истинной пластической деформации. Следует отметить, что точность определения $\varepsilon_r^{\text{CV}}$ приемлема, поскольку систематическое различие модулей Юнга, определенных для разных режимов ТМО по наклону касательной к ветви разгрузки в ее верхней части, отсутствует (таблица 5.3).

Таблица 5.2 - Характеристики обратимой деформации СПФ Ti-50.26 ат.%Ni в зависимости от режимов ТМО и полной деформации ε_t (%)

Режим ТМО	ε_r , %							$\varepsilon_r^{\text{max}}$, %	$\varepsilon_{r,1}^{\text{max}}$, %
	$\varepsilon_t=7$	$\varepsilon_t=8$	$\varepsilon_t=8.5$	$\varepsilon_t=9$	$\varepsilon_t=10$	$\varepsilon_t=10.5$	$\varepsilon_t=11$		
ХП(0.75)	6.0	6.15	6.5	6.67	6.57	-	-	6.67±0.15	6.1
ХП(1.2)	5.71	6.25	6.64	6.93	8.0	7.71	7.27	8.00±0.32	8.0
ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	5.99	6.28	6.74	7.27	7.11	-	-	7.27±0.05	7.2
ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	6.05	6.7	7.1	7.37	7.1	-	-	7.37±0.12	7.3
ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	6.14	6.44	7.0	7.39	7.32	-	-	7.32±0.04	7.3

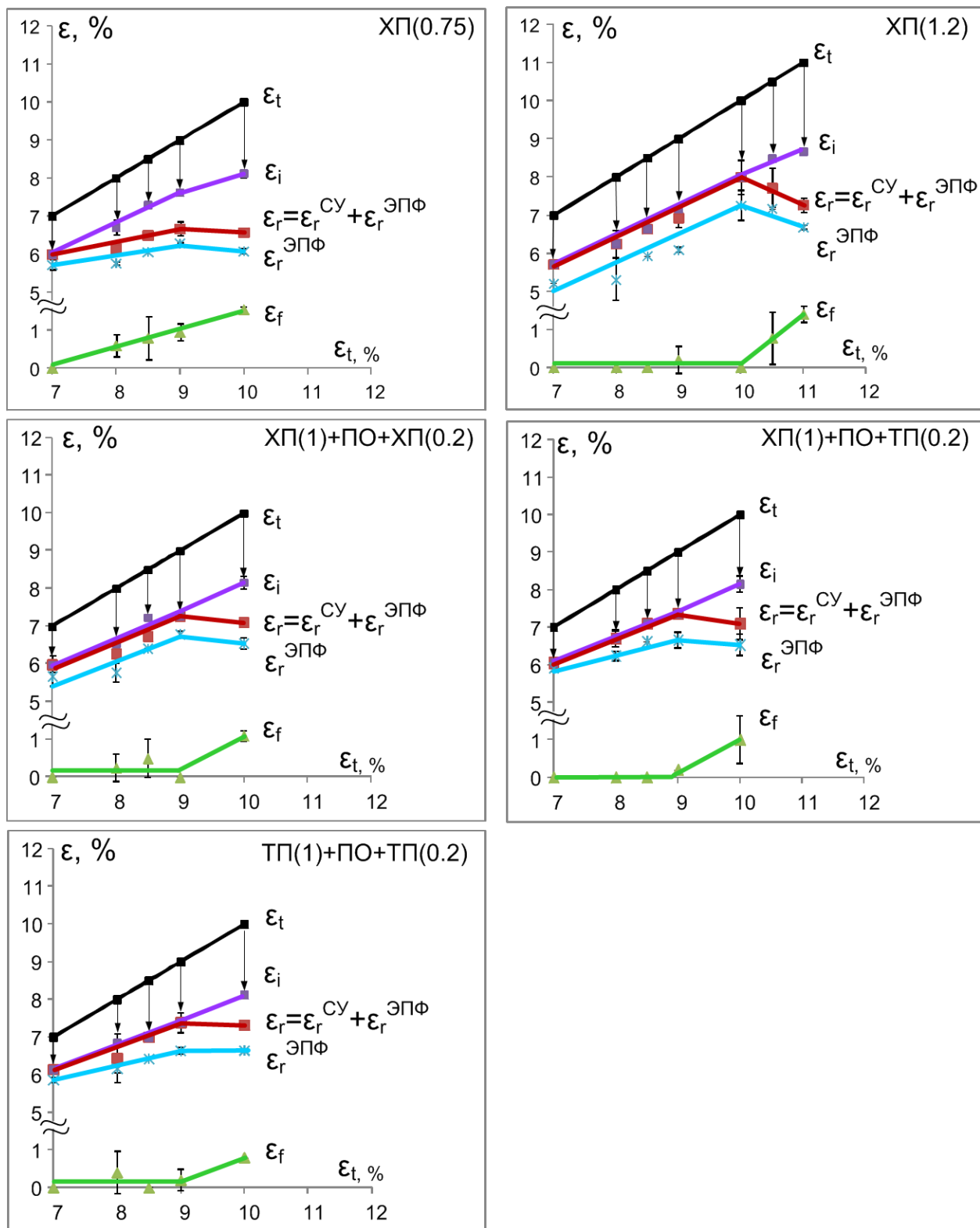


Рисунок 5.4 – Изменение наведенной (ϵ_i), обратимой (ϵ_r), обратимой за счет ЭПФ ($\epsilon_r^{ЭПФ}$) и остаточной (ϵ_f) деформаций СПФ Ti-Ni с ростом полной деформации (ϵ_t) после ТМО. Режимы ТМО указаны на соответствующих рисунках.

Сравнивая полученные после ТМО по разным режимам результаты, можно охарактеризовать основные изменения характеристик формовосстановления:

ХП(0.75). В случае смешанной 60%НС+40%НК структуры при полной наводимой деформации ε_t в интервале значений 7 – 10 % величина упругой отдачи ε_{el} стабильна и составляет около 1-2 % (рисунок 5.4, рисунок 5.3). Величина обратимой деформации, реализуемой по механизмам сверхупругости и памяти формы при нагреве, $\varepsilon_r = \varepsilon_r^{CY} + \varepsilon_r^{ЭПФ}$ изменяется экстремально, ε_r увеличивается от 6 до 6.7 % при увеличении полной наводимой деформации ε_t от 7 до 9%, затем снижается до 6.6 % при $\varepsilon_t = 10$ %. Обратимая деформация по механизму эффекта памяти формы $\varepsilon_r^{ЭПФ}$ достигает максимума 6.3 % при полной наводимой деформации 9 %.

ХП(1.2). Увеличение доли НКС до 90 % приводит к заметному изменению исследуемых параметров.

В интервале значений ε_t с 7 до 10 % наведенная деформация ε_i и обратимая деформация ε_r по механизмам СУ и ЭПФ совпадают, достигая максимума 8 % при $\varepsilon_t=10\%$ (рисунок 5.4). Обратимая деформация по механизму эффекта памяти формы $\varepsilon_r^{ЭПФ}$ увеличивается с 5.2 до 7.3 % в этом же диапазоне ε_t . При дальнейшем увеличении ε_t до 11 % величина ε_r уменьшается до 7.3 %, а $\varepsilon_r^{ЭПФ}$ до 6.7.

ХП(1)+ПО+ХП(0.2). Увеличение размера нанокристаллического и наносубзеренного зерна по сравнению с ХП(1.2) приводит к следующим изменениям параметров.

Изменение величины наведенной деформации ε_i и обратимой деформации ε_r также практически совпадают, достигая значения 7.3 % при $\varepsilon_t=9$ %. При увеличении ε_t до 10 % параметр ε_r снижается до 7 %. Обратимая деформация по механизму эффекта памяти формы $\varepsilon_r^{ЭПФ}$ увеличивается до 6.8 % при $\varepsilon_t=9$ %, а затем уменьшается до 6.5 % (рисунок 5.4).

ХП(1)+ПО+ТП(0.2). Дальнейшее увеличение доли наносубзеренной структуры (70%НКС+30%НСС) по сравнению с ХП(1.2) приводит к следующим изменениям параметров ЭПФ.

Эволюция значений наведенной деформации ε_i и обратимой деформации ε_r также носит экстремальный характер, и различие в уровне их значений не наблюдается в диапазоне $\varepsilon_t = 7 - 9$ %. Так, величины ε_i и ε_r увеличиваются до 7.4 % при полной наводимой деформации 9 %, затем параметр ε_r^{max} снижается до 7.1. Обратимая деформация $\varepsilon_r^{ЭПФ}$ увеличивается до 6.8 % при $\varepsilon_t = 9$ % и уменьшается до 6.5 % при $\varepsilon_t=10$ % (рисунок 5.4).

ТП(1)+ПО+ТП(0.2). Увеличение размеров зерна и субзерна по сравнению с ХП(1)+ПО+ТП(0.2) приводит к следующему изменению параметров ЭПФ.

Характер изменения наведенной деформации ε_i и обратимой деформации ε_r ничем не отличается от предыдущих режимов обработки, их значения совпадают с ростом ε_t до 9 % и достигают 7.4 %. Затем обратимая деформация снижается до 7.3 % с увеличением ε_t до 10 %.

Обратимая деформация по механизму ЭПФ $\varepsilon_r^{\text{ЭПФ}}$ увеличивается с 5.9 до 6.6 % с изменением ε_t с 7 до 9 %, а затем уменьшается до 6.5 % при $\varepsilon_t = 10$ % (рисунок 5.4).

Оценивая полученные результаты можно сделать следующие выводы:

(1) наибольшие значения полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{\text{max}} = \varepsilon_r^{\text{СУ+ЭПФ}} = 8$ % и обратимой деформации ЭПФ при нагреве $\varepsilon_r^{\text{ЭПФ}} = 7.3$ % достигаются в случае ТМО по режиму ХП(1.2);

(2) после ТМО по режимам, включающим комбинирование ХП, ПО и ТП с такой же накопленной деформацией $e=1.2$, т.е., ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2), эти величины ниже: $\varepsilon_r^{\text{max}}$ около 7.3 % и $\varepsilon_r^{\text{ЭПФ}}$ около 6.6 %;

(3) после ТМО по режиму ХП(0.75), включающему гораздо меньшую накопленную деформацию, они наименьшие: $\varepsilon_r^{\text{max}} = 6.7$ % и $\varepsilon_r^{\text{ЭПФ}} = 6.3$ %.

Максимальная полностью обратимая деформация $\varepsilon_{r,1}^{\text{max}}$ ведет себя подобным образом. Причем после всех режимов ТМО с накопленной деформацией $e=1.2$ она совпадает в пределах погрешности с $\varepsilon_r^{\text{max}}$, а для режима ХП(0.75) – меньше ее (таблица 5.2, рисунок 5.5).

По полученным диаграммам деформации обратимая деформация по механизму сверхупругости может быть определена как нелинейное отклонение кривой разгрузки. Разделяя обратимую деформацию по механизмам ЭПФ и СУ, можно отметить, что наибольшая величина обратимой деформации за счет СУ $\varepsilon_r^{\text{СУ}}$ наблюдается в сплаве с нанокристаллической структурой после ХП(1.2) во всем диапазоне исследуемой полной наводимой деформации ε_t (на рисунке 5.4 - разница между кривыми $\varepsilon_r^{\text{ЭПФ+СУ}}$ и $\varepsilon_r^{\text{ЭПФ}}$). По-видимому, снижение интервала температур M_n - M_k после ХП(1.2) обеспечивает наибольшую величину $\varepsilon_r^{\text{СУ}}$ по сравнению с другими режимами.

Другая важная характеристика формовосстановления СПФ – полная обратимая деформация, рассчитываемая как $\varepsilon_r^{\text{tot}} = \varepsilon_{el} + \varepsilon_r^{\text{ЭПФ}} + \varepsilon_r^{\text{СУ}}$ (рисунок 5.5).

Для характеристик обратимой деформации $\varepsilon_r^{\text{tot}}$ и $\varepsilon_r^{\text{max}}$ характерно наличие максимума во всех структурных состояниях в области значений полной наводимой деформации (ε_t) 9–11 %. Наименьшее значение полной обратимой деформации $\varepsilon_r^{\text{tot}}$ во всем исследованном диапазоне ε_t также наблюдаются в сплаве после ХП(0.75) со смешанной НК и НС структурой в пропорции 40:60 соответственно. Наибольшее значение $\varepsilon_r^{\text{tot}}$ наблюдается после ХП(1.2) преимущественно с НК структурой (90 %). Все остальные режимы занимают промежуточные значения (рисунок 5.5).

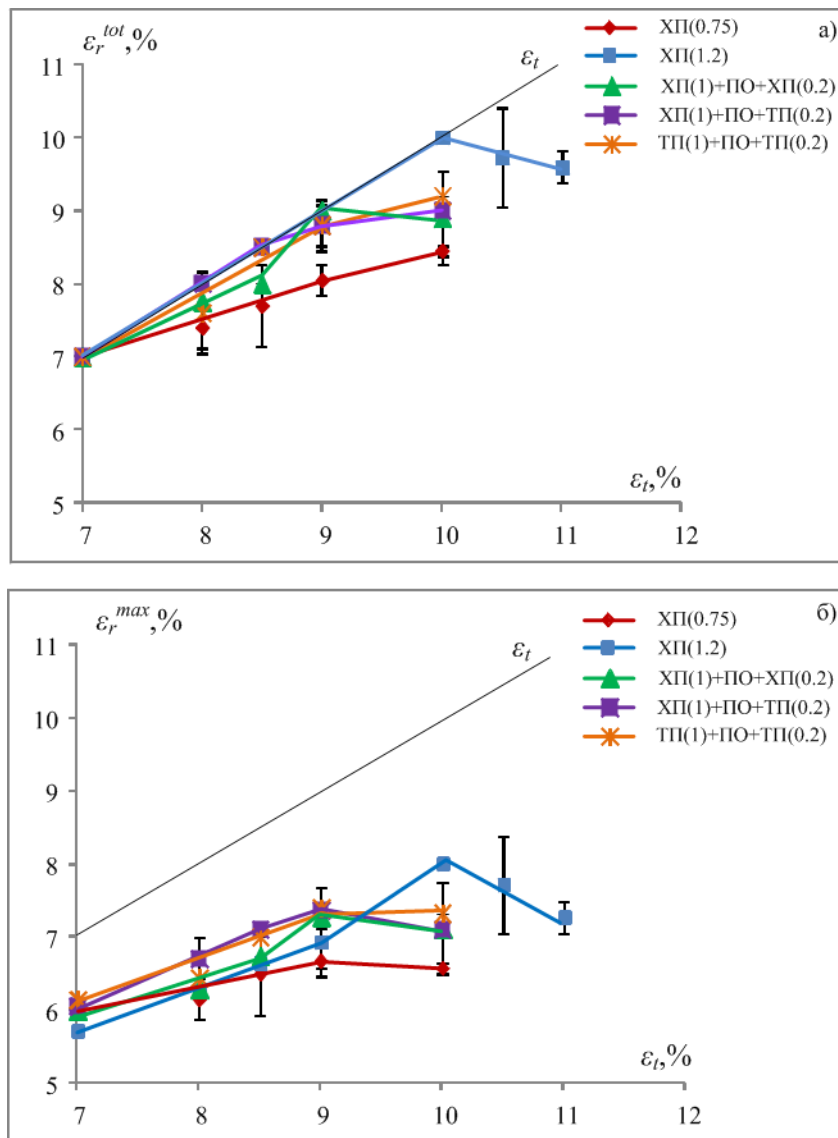


Рисунок 5.5 – Изменение полной обратимой деформации и обратимой деформации по механизмам ЭПФ и СУ

Резкое увеличение максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,l}^{max}$ при образовании НСС и особенно НКС было объяснено в [1, 4, 5] с учетом только вносимых ТМО структурных особенностей, приводящих к резкому увеличению разности между дислокационным и фазовым пределами текучести. При этом не принимали во внимание особенности текстуры аустенита. В настоящей работе сравнение экспериментальных величин максимальных обратимой и полностью обратимой деформаций после ТМО по разным режимам с предсказанными теоретически и между собой позволило оценить относительное влияние на эти величины «текстурного» и «структурного» факторов.

Сравним результаты экспериментального определения величины обратимой деформации (таблица 5.2) и ресурса обратимой деформации, рассчитанного с учетом текстуры (таблица 4.3).

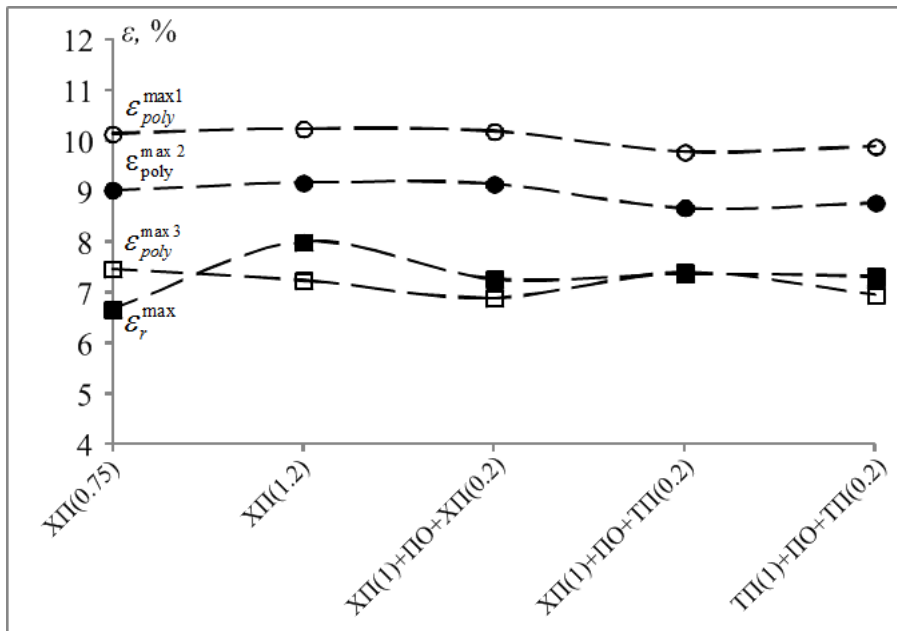


Рисунок 5.6 - Сравнение экспериментальных величин максимальной обратимой деформации (таблица 5.2) с ее теоретическим ресурсом рассчитанного разными методами (таблица 4.3)

Анализ полученных результатов, сведенных на рисунке 5.6, позволяет сделать следующие выводы:

- Учет полюсной плотности только трех ориентировок ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle B2$) не дает адекватной оценки ресурса обратимой деформации, поскольку в трех случаях из пяти (для режимов ХП(1.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2), ТП(1)+ПО+ТП(0.2)) экспериментально измеренная максимальная обратимая деформация превышает рассчитанный этим упрощенным методом ресурс $\varepsilon_{poly}^{max3}$.

- Величины теоретического ресурса обратимой деформации, рассчитанные двумя другими методами, учитывающими полюсные плотности множества направлений, $\varepsilon_{poly}^{max1}$ и $\varepsilon_{poly}^{max2}$, везде больше экспериментальных максимальных величин обратимой деформации ε_r^{max} . Поскольку мартенситное превращение при наводящей ЭПФ деформации происходит под воздействием внешнего растягивающего напряжения, то в качестве наиболее адекватной теоретической оценки ресурса обратимой деформации поликристаллического материала следует принять $\varepsilon_{poly}^{max1}$.

- Степень реализации ресурса обратимой деформации $\varepsilon_r^{max} / \varepsilon_{poly}^{max1}$ наибольшая после ТМО по режиму ХП(1.2), приводящему к формированию наибольшего количества НКС с наиболее мелким зерном (рисунок 3.1в). В случае наименьшей накопленной деформации при прокатке (режим ХП(0.75)) отношение $\varepsilon_r^{max} / \varepsilon_{poly}^{max1}$ наименьшее, а в остальных случаях оно имеет промежуточную величину. В таком же соотношении находятся величины максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,1}^{max}$.

- После ТМО по всем режимам, кроме ХП(0.75), величины $\varepsilon_{r,1}^{\max}$ и ε_r^{\max} для данного режима в пределах погрешности не различаются, а после ХП(0.75) $\varepsilon_{r,1}^{\max}$ меньше, чем ε_r^{\max} .

- После ТМО по режиму ХП(0.75) остаточная деформация ε_f появляется при меньших значениях ε_t , чем в случае других режимов ТМО.

Для того, чтобы разобраться в причинах наблюдаемых особенностей термомеханического поведения СПФ Ti-50.26 ат.%Ni, проанализировали соотношение параметров диаграммы деформации-разгрузки и величин максимального реактивного напряжения после разных обработок.

5.1.3 Определение параметров диаграммы деформации-разгрузки

В таблице 5.3 приведены усредненные значения следующих параметров диаграмм деформаций-разгрузки СПФ Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам, определенным по рисунку 5.3:

$E_{разг}$ - модуль упругости, определенный как тангенс угла наклона касательной к верхней части нисходящей ветви диаграммы.

σ_ϕ – фазовый предел текучести (критическое напряжение начала мартенситного превращения под напряжением или переориентации существующего мартенсита).

σ_i – напряжение, достигаемое при $\varepsilon_t = 10\%$.

σ_r^{\max} – максимальное реактивное напряжение (взято из таблицы 5.1).

Сравнение этих параметров после ТМО по разным режимам показывает, что всем режимам, включающим ПО и ТП, отвечают близкие силовые характеристики (σ_ϕ и σ_i), и модуль Юнга в пределах погрешности одинаков после всех режимов. Величины σ_ϕ и σ_i отличаются от этого уровня: в большую сторону для режима ХП(1.2), в меньшую для режима ХП(0.75).

Таблица 5.3 - Параметры диаграммы деформации-разгрузки СПФ Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам

Режим ТМО	σ_ϕ , МПа	$E_{разг}$, ГПа	σ_i , МПа (при $\varepsilon_t = 10\%$)	σ_r^{\max} , МПа [24]
ХП(0.75)	144±14	34±2	690±30	940±40
ХП(1.2)	238±12	39±3	860±50	1170±50
ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	189±24	38±2	740±30	1110±40
ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	178±28	37±3	705±35	1040±30
ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	170±17	36±3	750±60	940±30

Из таблицы 5.3 следует, что при одинаковой накопленной деформации (в нашем случае $\epsilon=1.2$) наиболее упрочненное состояние в результате ТМО СПФ Ti-50.26 ат.%Ni достигается при использовании только холодной деформации перед ПДО при 400°C, 1 ч. Включение же в схему ТМО тепловой деформации и промежуточного отжига существенно уменьшает упрочнение. Наконец, уменьшение накопленной деформации с $\epsilon=1.2$ до 0.75 (даже в случае ХП) минимизирует результирующее упрочнение.

5.1.4 Сопоставление результатов

Сравнительный анализ особенностей характеристик свободного формовосстановления, силовых характеристик и структуры СПФ Ti-50.26 ат.%Ni позволяет непротиворечиво объяснить наблюдаемую закономерность изменения максимальной обратимой деформации в зависимости от режима ТМО и оценить роль структурного и текстурного факторов в реализации ее ресурса (рисунок 5.7).

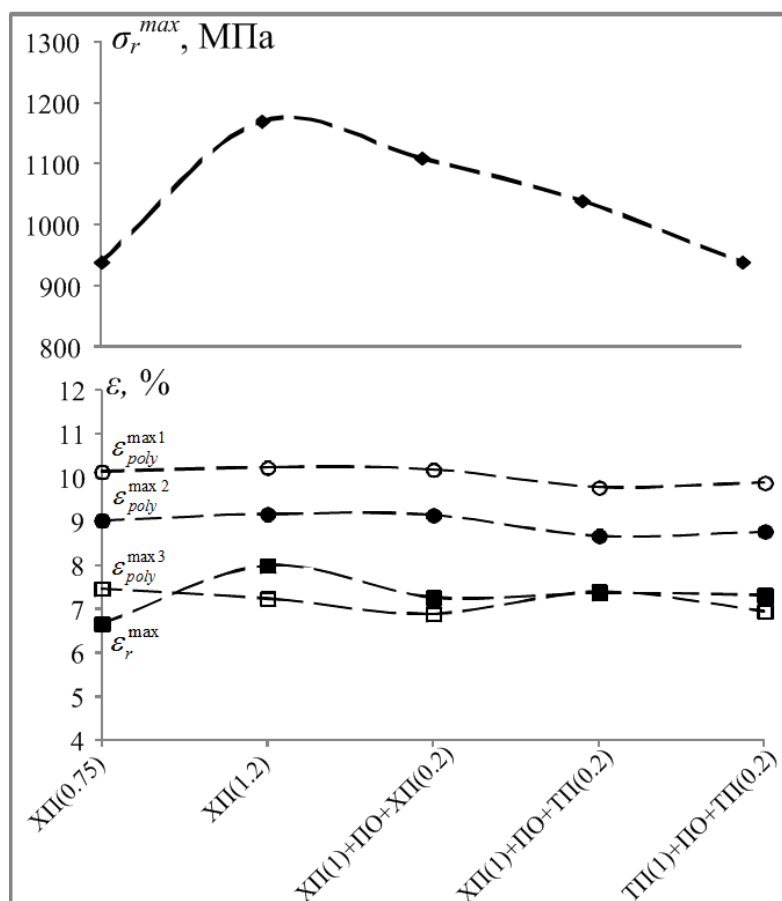


Рисунок 5.7 - Сравнение экспериментальных величин обратимой деформации (таблица 5.2), ее теоретического ресурса, рассчитанного разными методами (таблица 4.3), и реактивного напряжения (таблица 5.1) после ТМО по разным режимам.

Принимаются во внимание следующие наблюдения:

Наибольшее структурное упрочнение в сочетании с наиболее благоприятной текстурой (судя по наибольшему теоретическому ресурсу обратимой деформации, $\varepsilon_{poly}^{max1}$, см. таблицу 4.3) в случае ТМО по режиму ХП(1.2), приводящему к образованию преимущественно нанокристаллической структуры В2-аустенита, обеспечивает наибольшие величины обратимой деформации ($\varepsilon_r^{max}=8\%$) и степени реализации ее теоретического ресурса, рассчитанного с учетом реальной текстуры ($\varepsilon_r^{max}/\varepsilon_{poly}^{max1}=0.79$), и максимального реактивного напряжения $\sigma_r^{max}=1170$ МПа.

Наименьшее структурное упрочнение, а следовательно, и наименьшая разность между дислокационным и фазовым пределами текучести, в случае ТМО по режиму ХП(0.75), приводящему к образованию смеси НКС+НСС также в сочетании с благоприятной текстурой (таблица 4.3), обеспечивает и наименьшие значения ε_r^{max} , которые далеко не достигают и теоретического ресурса, рассчитанного с учетом текстуры В2-аустенита ($\varepsilon_r^{max}/\varepsilon_{poly}^{max1}=0.66$), и максимального реактивного напряжения $\sigma_r^{max}=940$ МПа.

Промежуточное по величине структурное упрочнение в случае ТМО по режимам ХП(1)+ПО+ХП(0.2), ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ТП(1)+ПО+ТП(0.2), приводящим к формированию смешанной структуры с более крупным нанозерном НКС, но с большей плотностью дислокаций в НСС, в сочетании с менее благоприятной текстурой обеспечивает промежуточные значения $\varepsilon_r^{max}/\varepsilon_{poly}^{max1}=0.72-0.75$ и $\sigma_r^{max}=940-1100$ МПа.

Отсюда следует, что реализуемая практически максимальная обратимая деформация в рассмотренных случаях определяется в основном структурным состоянием В2-аустенита. Действительно, НКС, обеспечивающая наибольшую разность между дислокационным и фазовым пределами текучести обеспечивает наиболее высокие обратимую деформацию и степень восстановления формы [1]. В то же время смешанная НСС+НКС, при наименьшей разности между дислокационным и фазовым пределами текучести и таком же теоретическом ресурсе, обеспечивает наиболее низкие ε_r^{max} и степень восстановления формы $\varepsilon_r/\varepsilon_i$.

Неполная реализация рассчитанного ресурса обратимой деформации в эксперименте объясняется тем, что при расчетах использовано идеализированное представление, не учитывающее влияния дополнительных факторов, возникающих в процессе наводящей ЭПФ деформации и препятствующих полной реализации теоретического ресурса, рассчитанного с учетом только деформации решетки при мартенситном превращении и текстуры аустенита. К таким факторам относятся: условие Тейлора, необходимое для обеспечения совместности деформации соседних зерен и очевидно требующее размножения ориентационных вариантов мартенсита в приграничных областях; неоднородное распределение деформации в образце при

достаточно большом растяжении, приводящее к локальному превышению дислокационного предела текучести вблизи концентраторов напряжений; формирование развитой дислокационной субструктуры, препятствующей обратному движению границ кристаллов и двойников.

В целом, если отвлечься от дополнительных факторов, на максимальную величину и степень реализации ресурса обратимой деформации влияют два основных фактора:

1-й, «текстурный», фактор – ФРО – определяет теоретический ресурс обратимой деформации. При возникновении и усилении текстуры в исходном поликристаллическом аустените возможны следующие изменения теоретического ресурса обратимой деформации: 1) если текстура такова, что ее ФРО обеспечивает ресурс обратимой деформации в направлении растяжения, больший чем ресурс обратимой деформации в изотропном поликристалле, то теоретический ресурс обратимой деформации будет увеличиваться; 2) если текстура такова, что ее ФРО обеспечивает ресурс обратимой деформации в направлении растяжения, меньший чем ресурс обратимой деформации в изотропном поликристалле, то теоретический ресурс обратимой деформации будет уменьшаться; 3) если ФРО обеспечивает ресурс обратимой деформации в направлении растяжения, равный ресурсу обратимой деформации в изотропном поликристалле, то теоретический ресурс обратимой деформации не будет изменяться.

Роль 2-го, «структурного», фактора (дефектности решетки, определяющей структурное упрочнение, а главное, разности между дислокационным и фазовым пределами текучести) двоякая. В первую очередь он определяет степень реализации этого теоретического ресурса $\varepsilon_r^{\max} / \varepsilon_{\text{poly}}^{\max 1}$ (а также максимальную полностью обратимую деформацию $\varepsilon_{r,1}^{\max}$, степень восстановления формы $\varepsilon_r / \varepsilon_i$), во вторую очередь он влияет и на саму величину теоретического ресурса, изменяя ее вследствие изменения параметров решетки мартенсита [23].

Очевидно, что ТМО по использованным режимам, формирующая НКС и НСС в В2-аустените СПФ Ti-Ni, создает текстуру одного типа, с основной компонентой $\{100\} \langle 110 \rangle_{\text{В2}}$. При этом ФРО таковы, что при всех режимах ТМО величина $\varepsilon_{\text{poly}}^{\max 1}$ близки (9.78...10.24%) меньше, чем для изотропного поликристалла (10.56%). В то же время известно, что для сплава Ti-50.26 ат.%Ni, как и для других сплавов Ti-Ni, в случае образования под напряжением мартенсита из рекристаллизованного аустенита характеристики формовосстановления и силовые характеристики гораздо ниже, чем в состояниях НСС и тем более НКС [1, 109, 110]. Например, величина $\varepsilon_{r,1}^{\max}$ составляет около 2% против 6.1...8% в наноструктурных состояниях (таблица 5.2). Таким образом, в реальных условиях ТМО СПФ Ti-50.26 ат.%Ni, включающей ХП, ТП, ПО и ПДО в разных сочетаниях, основное влияние на величину обратимой деформации оказывает структурный фактор.

* *

*

Уменьшение степени деформации при ХП с $\epsilon=1.2$ до 0.75 так же, как и включение в схему ТМО теплой прокатки и промежуточного отжига, приводит к уменьшению величины и степени реализации ее ресурса. Наибольшая экспериментальная величина максимальной обратимой деформации, $\epsilon_r^{\max}=8\%$, наблюдается после ТМО по режиму ХП(1.2), а наименьшая (6.7%) - после ХП(0.75). Промежуточное значение $\epsilon_r^{\max}=7.2-7.4\%$ наблюдается после ТМО по остальным режимам. В таком же соотношении находятся значения степени реализации ресурса обратимой деформации $\epsilon_r^{\max}/\epsilon_{poly}^{\max1}$ (0.79:0.66:0.72...0.75). То есть для реализации предельно высокой обратимой деформации следует стремиться к получению НКС в сочетании с сильной текстурой, ФРО которой обеспечивает максимальную деформацию превращения в направлении растяжения.

Величины максимального реактивного напряжения σ_r^{\max} и напряжения σ_i , соответствующего деформации растяжением на 10%, характеризующие уровень упрочнения СПФ Ti-50.26 ат.%Ni, наибольшие в случае ТМО по режиму ХП(1.2) и наименьшие – в случае ХП(0.75). После ТМО по остальным режимам они принимают промежуточные значения.

На величину и степень реализации ресурса обратимой деформации в поликристаллическом сплаве Ti-Ni, влияют два основных фактора: «текстурный» и «структурный». «Текстурный» служит мерой несогласованности величин деформации внутри соседних зерен и поэтому определяет теоретический ресурс обратимой деформации $\epsilon_{poly}^{\max1}$. Роль «структурного» фактора (дефектности решетки) заключается в определении разности между дислокационным и фазовым пределами текучести. Поэтому в первую очередь он определяет степень реализации максимальной полностью обратимой деформации $\epsilon_{r,1}^{\max}$ по сравнению с теоретическим ресурсом обратимой деформации. Кроме того, он влияет и на саму величину теоретического ресурса через изменение параметров решетки мартенсита. В случае образования наноструктуры сплава Ti-50.26%Ni, особенно преимущественного формирования нанокристаллической структуры, вклад структурного фактора значительно выше текстурного.

5.2 Определение характеристик обратимой деформации сплава Ti-50.7 ат.%Ni в разных структурных состояниях

Большой интерес представляет исследование влияния структуры В2-аустенита, формирующейся при последеформационном отжиге, на особенности реализации аномально высокой обратимой деформации, значительно превышающей ее кристаллографический ресурс. Это явление было описано в работах [103, 111] и объяснено реализацией при наводящей ЭПФ деформации дополнительного двойникования в мартенсите по плоскости $\{113\}$ [111] или дополнительного мартенситного превращения [103]. В настоящей работе в экспериментах по определению обратимой деформации термомеханическим методом по схеме изгиба использовали сплав Ti-50.7 ат.%Ni в разных структурных состояниях В2-аустенита, полученных в результате ПДО. Для формирования при ПДО последовательно полигонизованной (на начальных стадиях наносубзеренной) субструктуры, а затем рекристаллизованной структуры проводили НТМО холодным волочением проволоки до диаметра 0.3 мм с накопленной деформацией $\epsilon=0.6$. Для формирования нанокристаллической структуры проводили ИПД прокаткой проволоки до толщины 0.15 мм с накопленной деформацией $\epsilon=1.55$.

В «заникеленном» сплаве Ti-50.7 ат.%Ni в отличие от близкого к эквиаtomному сплава Ti-50.26 ат.%Ni в процессе ПДО в интервале температур 350–500 °С наряду с процессами разупрочнения развивается старение, которое оказывает определенное влияние на трансформацию дислокационной субструктуры, а поэтому и на закономерности эволюции параметров ЭПФ и ОЭПФ. В этой связи представляет интерес выяснить влияние изменения дислокационной субструктуры в совокупности со старением на величину обратимой деформации. Отметим, что для сплава Ti-50.7 ат.%Ni процессы структурообразования несколько заторможены по сравнению с эквиатомными сплавами вследствие «барьерного» действия фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении в «заникеленном» сплаве [4], а температуры мартенситных превращений находятся ниже (ближе к отрицательным), чем у сплава Ti-50.26 ат.%Ni.

Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли изгибом по схеме, предусматривающей деформирование в исходном состоянии В2-фазы с реализацией последовательности мартенситных превращений $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и последующее постепенное охлаждение в нагруженном состоянии через весь интервал мартенситных превращений $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ до температуры -196 °С. Нагрев образцов после снятия нагрузки проводили до 90 °С.

Согласно [102-104] последеформационный отжиг в случае исходной умеренной деформации, $\epsilon=0.6$, сопровождается следующими структурными изменениями.

ПДО при 350 °С, 20 мин формирует развитую дислокационную субструктуру возврата с признаками начальной стадии полигонизации.

После ПДО при 430 °С, 20 мин наблюдается полигонизованная субструктура аустенита с размером субзерен ≤ 70 нм, т.е. наносубзеренная структура.

После ПДО при 500 °С, 20 мин субзерна вырастают до размера ≤ 200 нм, выходя из нанометрического размерного диапазона.

После ПДО при 600 °С, 20 мин наблюдается смешанная структура аустенита: полигонизованная субструктура и частично рекристаллизованная структура.

Режим ПДО 600 °С, 1 ч приводит к формированию полностью рекристаллизованной структуры аустенита с размером зерна ≤ 5 мкм.

Наконец, после ПДО при 700 °С, 20 мин зерна рекристаллизованной структуры вырастают до размера ≤ 10 мкм.

В случае исходной ИПД ($\nu=1.55$) ПДО при температуре 450°С, 10 ч формирует нанокристаллическую структуру в В2-аустените со средним размером зерен около 100 нм [103, 104].

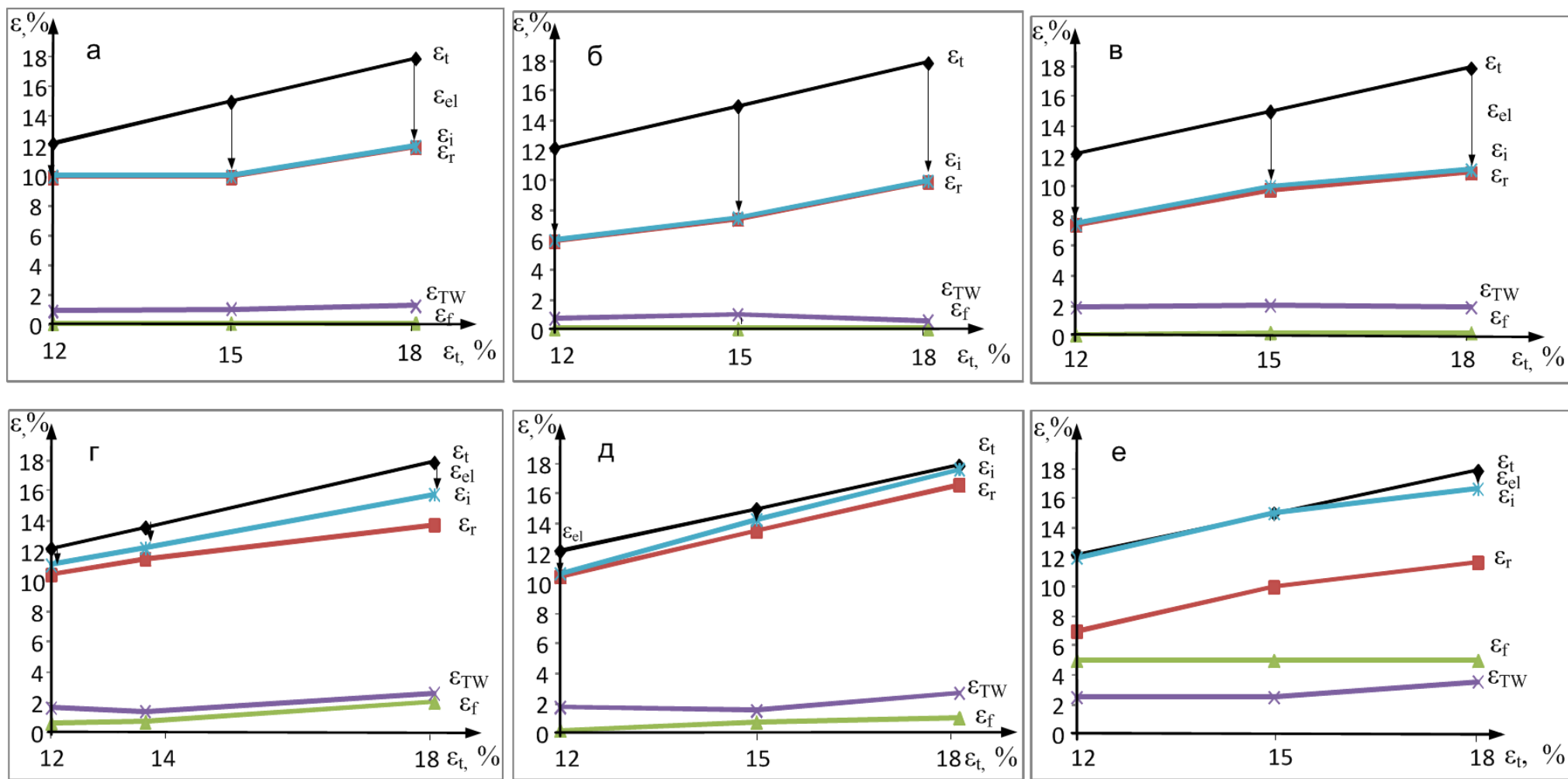
Рассмотрим изменения функциональных характеристик формовосстановления в зависимости от режима ТМО (таблица 5.4, рисунок 5.8). При этом следует иметь в виду, что используемая методика эксперимента не позволяет разделить вклады нормальной упругой и сверхупругой деформаций в процесс восстановления формы. Поэтому используемая характеристика «упругой отдачи» ε_{el} на самом деле включает оба вклада и в этом смысле обозначает условно упругую деформацию.

ПДО при 350 °С, 20мин, структурное состояние: субструктура возврата на начальной стадии полигонизации.

При увеличении полной наводимой деформации ε_t с 12 до 18 % величина упругой отдачи ε_{el} монотонно увеличивается с 2,2 до 5.9 % (рисунок 5.8а). Величины наведенной деформации ε_i и обратимой деформации ЭПФ ε_r в интервале значений ε_t от 12.2 до 15 % не изменяются и практически совпадают (10 и 9.9 % соответственно). При увеличении ε_t до 17.9 % ε_i увеличивается до 12 %, и одновременно обратимая деформация ЭПФ ε_r – до 11.9 %. Такое незначительное различие между параметрами ε_i и ε_r означает очень малую величину остаточной деформации ε_f , которая практически не изменяется и составляет не более 0.1 % во всем исследуемом интервале ε_t . Величина ОЭПФ ε_{TW} при этом изменяется незначительно: с 0.9 до 1.3 %.

Таблица 5.4 – Функциональные характеристики формовосстановления сплава Ti-50.7 ат.%Ni в результате ПДО после умеренной деформации ($\epsilon=0.6$)

ТМО		Режимы наведения ЭПФ					Результаты, %					
Температура, °C	Время, мин	ϵ_t , %	t, с	Температура наведения, °C			ϵ_i	ϵ_{el}	ϵ_r	ϵ_f	ϵ_{TW}	$R=\epsilon_r/\epsilon_i \times 100$
350	20	12.2	30	50	→	-196	10,0	2.2	9.9	0.1	0.9	99.0
350	20	15.0	30	50	→	-196	10.0	5.0	9.9	0.1	1.1	99.0
350	20	17.9	30	50	→	-196	12.0	5.9	11.9	0.1	1.3	99.2
430	20	12.2	30	37	→	-196	6.0	6.2	5.9	0.1	0.8	98.7
430	20	15.0	30	37	→	-196	7.5	7.5	7.4	0.1	1.0	98.9
430	20	17.9	30	37	→	-196	10.0	7.9	9.9	0.1	0.6	99.2
500	20	12.2	30	17	→	-196	7.5	4.7	7.4	0.1	1.9	98.9
500	20	15.0	30	17	→	-196	10.0	5.0	9.8	0.2	2.1	97.6
500	20	17.9	30	17	→	-196	11.1	6.8	10.9	0.2	1.9	98.1
600	20	12.2	30	10	→	-196	11.1	1.1	10.5	0.6	1.7	94.2
600	20	15.0	30	10	→	-196	12.2	1.5	11.5	0.7	1.4	94.1
600	20	17.9	30	10	→	-196	15.8	2.1	13.8	2.0	2.6	87.2
600	1 час	12.2	30	10	→	-196	10.7	1.5	10.5	0.2	1.8	97.8
600	1 час	15.0	30	10	→	-196	14.3	0.7	13.5	0.8	1.5	94.4
600	1 час	17.9	30	10	→	-196	17.7	0.2	16.6	1.0	2.7	93.8
700	20	12.2	30	5	→	-196	12.0	0.2	7.0	5.0	2.5	58.3
700	20	15.0	30сек	5	→	-196	15.0	0.0	10.0	5.0	2.5	66.7
700	20	17.9	30сек	5	→	-196	16.7	1.2	11.7	5.0	3.6	70.0



а) 350°C, 20 мин, б) 430°C, 20 мин, в) 500°C, 20 мин, г) 600°C, 20 мин, д) 600°C, 1 час, е) 700°C, 20 мин

Рисунок 5.8 – Характеристики ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti-50.7 ат.%Ni в зависимости от степени наводимой деформации

ПДО при 430 °С, 20 мин., структурное состояние: полигонизованная наносубзеренная структура аустенита (размер субзерен ≤ 70 нм).

Развитие процессов полигонизации и старения при повышении температуры ПДО до 430 °С оказывает влияние на все исследуемые параметры (рисунок 5.8б). При увеличении полной наводимой деформации ε_t с 12 до 18% упругая отдача ε_{el} увеличивается с 6.2 до 7.9 %; величина наведенной деформации ε_i – с 6 до 10 %; обратимая деформация ЭПФ ε_r во всем исследуемом интервале отличается от значений ε_i не более чем на 0.1 %, что составляет остаточную деформацию ε_f . Величина ОЭПФ ε_{TW} сначала возрастает с 0.8 до 1% при $\varepsilon_t = 15$ %, а затем немного снижается – до 0.6 % при $\varepsilon_t = 18$ %.

ПДО при 500 °С, 20 мин., структурное состояние: полигонизованная субструктура аустенита с выросшими до субмикрометрического размера субзернами (≤ 200 нм).

Совершенствование полигонизованной субструктуры аустенита и увеличение размера субзерен, а также интенсивности процесса старения при повышении температуры отжига до 500°С сопровождается некоторым повышением обратимой деформации ЭПФ и несущественным – остаточной деформации ε_f (рисунок 5.8в). При увеличении полной наводимой деформации ε_t с 12 до 18 % ε_{el} увеличивается с 4,7 до 6,8 %. Наведенная деформация ε_i возрастает с 7.5 до 11.1 %, обратимая деформация ЭПФ ε_r – с 7.4 до 10.9 %; при этом различие между этими параметрами остается в пределах 0.1 – 0.2 %; величина ОЭПФ ε_{TW} практически не изменяется и составляет 1.9 – 2.1 %.

ПДО при 600 °С, 20 мин., структурное состояние: полигонизованная субструктура аустенита субструктура аустенита на начальной стадии рекристаллизации (смешанная структура).

Начальная стадия рекристаллизации при температуре отжига 600°С сопровождается дальнейшим уменьшением упругой отдачи и увеличением обратимой деформации ЭПФ, но при этом и увеличением остаточной деформации. Так, при увеличении ε_t с 12 до 18% упругая отдача увеличивается с 1.1 до 2.1 %, наведенная деформация ε_i – с 11.1 до 15.8 %, обратимая деформация ЭПФ ε_r – с 10.5 до 13.8 %, при этом остаточная деформация ε_f увеличивается с 0.64 до 2 % (рисунок 5.8г). При увеличении ε_t с 12 до 13.6 % величина ОЭПФ ε_{TW} практически не изменяется (1.7 и 1.4 % соответственно), а затем увеличивается до 2.6 % (при $\varepsilon_t = 18$ %).

ПДО при 600 °С, 1 ч, структурное состояние: рекристаллизованная структура аустенита с размером зерна ≤ 5 мкм.

Дальнейшее развитие и завершение процесса рекристаллизации при увеличении времени выдержки до 1 часа сопровождается повышением обратимой деформации ЭПФ ε_r до максимальной величины для данного сплава, существенно превышающей ранее достигнутую на этом сплаве $\varepsilon_r = 14.8$ %. При увеличении ε_t с 12 до 18 % величина упругой отдачи уменьшается с 1.5 до 0.3 % (рисунок 5.8д). Наведенная деформация ε_i растет с 10.7 до 17.7 % , обратимая

деформация ЭПФ ε_r – с 10.5 до 16.6 %, при том, что остаточная деформация увеличивается с 0.2 до 1 %, а обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} увеличивается с 1.8 до 2.7 %.

ПДО при 700 °С, 20 мин., структурное состояние: рекристаллизованная структура аустенита с размером зерна ≤ 10 мкм.

При увеличении ε_t с 12 до 18 % упругая отдача изменяется с 0.2 до 1.2 %, при этом наведенная деформация увеличивается с 12 до 16.7 %, обратимая деформация ЭПФ ε_r значительно уменьшается по сравнению с режимом 600 °С, 1 ч и изменяется в интервале 7 до 11.7 %, остаточная деформация очень велика и составляет около 5 % во всем интервале ε_t (рисунок 5.8е). Заметим, что данный режим и полученная в результате структура обеспечивает максимальный уровень значений ОЭПФ (2.5 - 3.6 %) во всем исследуемом интервале, что также подтверждает роль остаточных напряжений в управлении ОЭПФ.

Таким образом, наибольшее разупрочнение, достигаемое при ПДО 700 °С вследствие роста рекристаллизованного зерна с 5 до 10 мкм, приводит к резкому ухудшению большинства функциональных свойств сплава Ti-50.7 ат.%Ni: значительному увеличению остаточной деформации ε_f , уменьшению обратимой деформации ЭПФ и степени восстановления формы, но обратимая деформация ОЭПФ при этом увеличивается.

Создание в В2-аустените НКС в результате ПДО при 450 °С, 10 ч после ИПД, $e=1.55$, обеспечило наибольшую общую полноту восстановления формы. При наведении ЭПФ наибольшая величина ε_t , которую удалось достигнуть без разрушения, составила 15.2%. Эта деформация была полностью возвращена: 6.4% в ходе разгрузки и 8.8% в ходе ЭПФ.

Для проведения более полного сравнительного анализа изменения параметров ЭПФ и ОЭПФ при изменении структурных состояний целесообразно сгруппировать полученные результаты по каждому из исследуемых параметров (Рисунок 5.9).

Закономерность изменения обратимой деформации ЭПФ ε_r характеризуется ее большим ростом практически во всех структурных состояниях с увеличением полной наводимой деформации (ε_t) в диапазоне от 12 до 18%. При этом наименьшие значения обратимой деформации ε_r (рисунок 5.8а) и наибольшая величина условно упругой (включающей сверхупругую) отдачи (на рисунке 5.9 не показана, рисунок 5.8) во всем исследованном диапазоне ε_t наблюдаются в сплаве с наносубзеренной полигонизованной субструктурой (ПДО при 430 °С, 20 мин).

При максимальном значении $\varepsilon_t=18$ % обратимая деформация ЭПФ ε_r после дорекристаллизационного ПДО (350 °С, 20 мин; 430 °С, 20 мин; 500 °С, 20 мин) весьма высокая, сопоставимая с ее теоретическим монокристалльным ресурсом. Переход к рекристаллизации (ПДО при 600 °С, 20 мин) сопровождается увеличением ε_r сверх кристаллографического ресурса, а по завершении первичной рекристаллизации и формировании весьма мелкозернистой рекристаллизованной структуры с размером зерна ≤ 5

мкм (ПДО при 600 °С, 1 ч) ε_r достигает максимального значения (16.6 %). Увеличение же размера рекристаллизованного зерна приблизительно в два раза (до ≤ 10 мкм после ПДО при 700 °С, 20 мин) приводит к уменьшению ε_r до «нормального» уровня.

В случае формирования НКС обратимая деформация ЭПФ составляет около 9%. Учитывая 100%-ный возврат полной наведенной деформации 15.2 %, НКС представляется наиболее эффективной в отношении степени восстановления формы СПФ.

Закономерность изменения величины ОЭПФ ε_{TW} , представленная на рисунке 5.9а, при изменении структурного состояния несколько «смазана» из-за перекрытия значений, в особенности в интервале $\varepsilon_t=12-15$ %. С достаточной уверенностью выявляется только последовательность роста ε_{TW} при $\varepsilon_t=18$ % в следующих структурных изменениях: субструктура возврата с начальной стадией полигонизации (ПДО 350 °С, 20 мин) и наносубзеренная полигонизованная субструктура с размером субзерен ≤ 70 нм (430 °С, 20 мин) \rightarrow полигонизованная субструктура с размером субзерен ≤ 200 нм (500 °С, 20 мин) \rightarrow смешанная структура (600 °С, 20 мин) и рекристаллизованная структура с размером зерна ≤ 5 мкм (600 °С, 1 ч) \rightarrow рекристаллизованная структура с размером зерна ≤ 10 мкм (700 °С, 20 мин).

Закономерность изменения (при $\varepsilon_t=18\%$) остаточной деформации ε_f с ростом температуры при ПДО коррелирует с развитием процессов разупрочнения в сплаве (уменьшением дислокационного предела текучести). Она полностью отсутствует в случае НКС, незначительна в случае НСС и быстро растет при рекристаллизации и росте зерна аустенита (рисунок 5.9б).

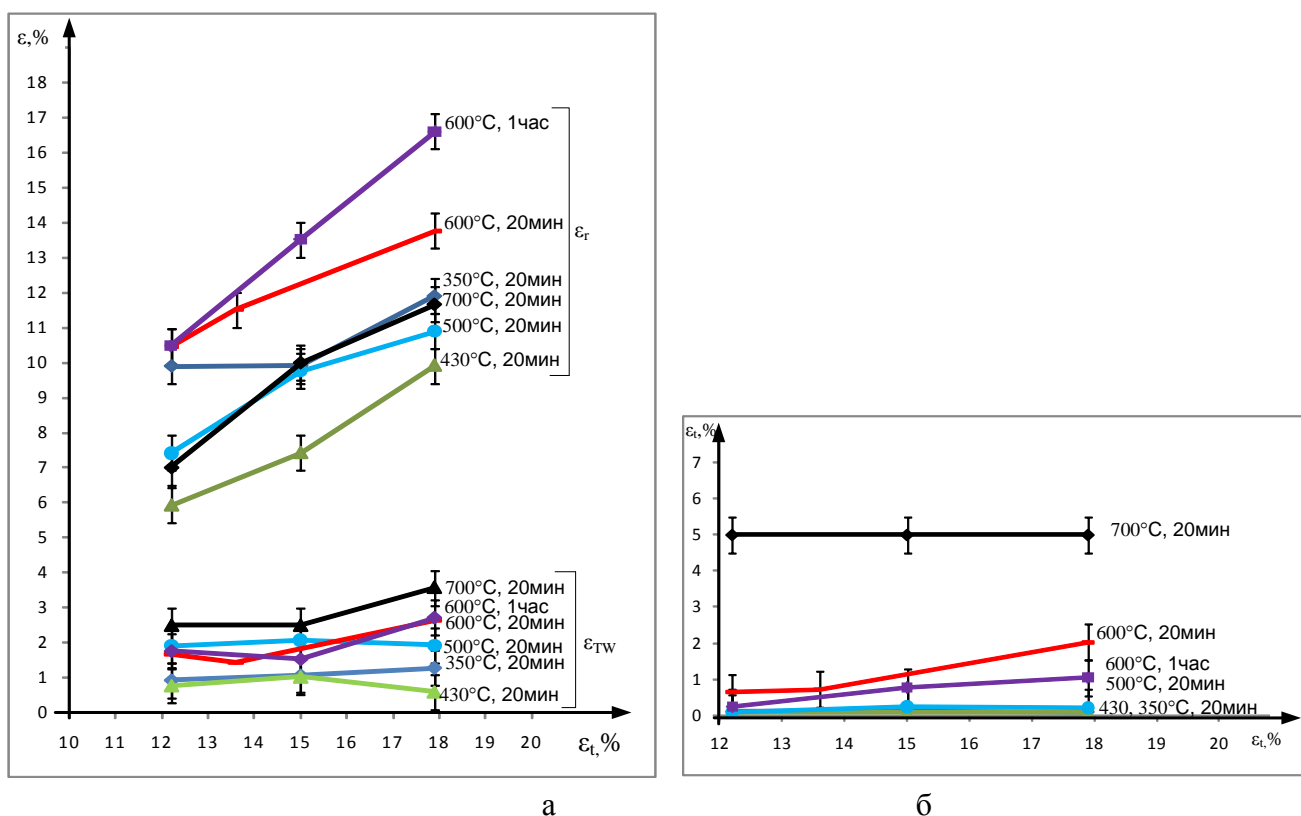


Рисунок 5.9 – Изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti-50.7 ат. %Ni в различных структурных состояниях в зависимости от величины полной наводимой деформации.

Теперь рассмотрим особенности изменение параметров ЭПФ и ОЭПФ в сопоставлении с развитием процессов структурообразования в В2-аустените, воздействие которых, как видно из дальнейших рассуждений, многозначно.

Действительно, в результате низкотемпературного ПДО при 350°C плотность дислокаций в аустените остается достаточно высокой, следовательно и дислокационный предел текучести весьма высок. Эти факторы, с одной стороны, способствуют подавлению мартенситных превращений и снижению обратной деформации ЭПФ и ОЭПФ, а с другой – препятствуют раннему включению обычной пластической деформации, тем самым предотвращая накопление остаточной деформации ϵ_f . Кроме того, при температуре 350°C уже протекают процессы старения, следствием которых является инициирование образования R-фазы и поэтому облегчение протекания мартенситных превращений. По-видимому, высокий уровень значений обратной деформации ЭПФ ϵ_r , который достигает 12 % при $\epsilon_t = 18$ %, обеспечивается за счет воздействия мельчайших когерентных частиц фазы Ti_3Ni_4 , которая выделяется при старении и создает дополнительные ориентированные поля напряжений в матрице [8]. Наконец, низкое положение интервала M_H - M_K обеспечивает большой вклад в полную обратимую деформацию эффекта сверхупругости, в результате чего она оказывается наибольшей и сопоставимой с НКС.

Развитие процесса полигонизации на стадии формирования НСС (ПДО 430°C, 20 мин) сопровождается уменьшением плотности дислокаций и повышением температур мартенситных превращений. В то же время при данной температуре отжига процессы старения протекают наиболее интенсивно, как известно, стимулируя образование R-фазы но понижая интервал M_n - M_k . Это приводит к увеличению вклада сверхупругого возврата в полную обратимую деформацию за счет уменьшения обратимой деформации ЭПФ ε_r до 6 – 10 %. Дислокационный предел текучести достаточно высокий, в силу комбинированного субграницного и дисперсионного упрочнения, для предотвращения необратимой пластической деформации по дислокационному механизму.

Рост субзерен полигонизованной субструктуры при ПДО 500°C, 20 мин сопровождается уменьшением плотности дислокаций. Интенсивность процесса старения при этой температуре снижается, но размер субзерен еще достаточно мал (≤ 200 нм), а частицы фазы Ti_3Ni_4 остаются наноразмерными. В этих условиях соотношение между вкладами в обратимую деформацию эффектов памяти формы и сверхупругости приблизительно сохраняется, а остаточная деформация немного увеличивается.

Повышение температуры ПДО до 600°C приводит к развитию рекристаллизации в полигонизованной субструктуре; замена развитой полигонизованной субструктуры мелкозернистой структурой приводит к подъему интервала M_n - M_k и уменьшению дислокационного предела текучести. Эти изменения в свою очередь приводят к увеличению вклада ЭПФ в обратимую деформацию и соответствующему росту ε_r и ε_{TW} при резком уменьшении ε_{el} . Получаемая в результате ПДО при 600 °C, 1 ч полностью рекристаллизованная структура аустенита с размером зерна ≤ 5 мкм обеспечивает максимальное значение обратимой деформации ЭПФ $\varepsilon_r=16.6$ %. Такая величина обратимой деформации ЭПФ является аномально высокой и максимальной из ранее достигнутых для сплава Ti-50.7 ат.%Ni, она в 1.5 раза превосходит теоретический (кристаллографический) ресурс деформации решетки при мартенситном превращении в этом сплаве [23]. Этот результат обеспечивается при полной наводимой деформации 18 %, т.е. упругая отдача при разгрузке почти не определяется и составляет 0.25 %. Величина остаточной деформации ε_f при этом достигает 1 %, что свидетельствует о протекании пластической деформации аустенита; величина ОЭПФ при этом весьма высока и составляет 2.2 %. Причина наблюдаемого эффекта нуждается в отдельном исследовании. Отметим, что по данным работ Ю.И. Чумлякова с сотр. на монокристаллах и поликристаллах сплава Ti–Ni наблюдается аналогичный, хотя и меньший по величине, эффект; авторы предполагают, что он обусловлен дополнительным двойникованием мартенсита по плоскости {113}. Вероятной его причиной может быть и дополнительное мартенситное

превращение – образование из В19' – мартенсита другого мартенсита с отличной от В19' решеткой (подобно тому, как это наблюдается в медных сплавах) [8].

Рост рекристаллизованного зерна аустенита до 10 мкм в результате ПДО при 700 °С, 20 мин приводит к существенному росту остаточной деформации - до 5%, уменьшению обратимой деформации ЭПФ и полной обратимой деформации вследствие дальнейшего уменьшения дислокационного предела текучести и развитием пластической деформации при наведении ЭПФ и ОЭПФ в еще большем масштабе. Последнее обеспечивает максимальную обратимую деформацию ОЭПФ $\varepsilon_{TW} = 3.6 \%$ (в результате роста ориентированных остаточных напряжений).

Установленные закономерности эволюции параметров ЭПФ и ОЭПФ в зависимости от структурного состояния наглядно иллюстрируются диаграммами, представленными на рисунке 5.10.

Необходимо подчеркнуть, что при анализе изменений характеристик формовосстановления, определенных термомеханическим методом по схеме изгиба, надо иметь в виду следующие обстоятельства:

- Способность к формовосстановлению по механизмам памяти формы оценивается по суммарной обратимой деформации за счет ЭПФ + СУ, т.е., по $\varepsilon_r + \varepsilon_r^{CY}$.

- Поскольку мы не можем выделить ε_r^{CY} из ε_{el} , то на самом деле прямо оценить способность к формовосстановлению по механизмам памяти формы не можем.

- Следовательно, оценивать способность к формовосстановлению надо по тем величинам, которые можем измерить прямо. Это:

ε_f – остаточная деформация;

$\varepsilon_r^{tot} = \varepsilon_t - \varepsilon_f$ - обратимая деформация за счет нормальной упругости + СУ + ЭПФ; ее же следует использовать для оценки степени восстановления формы.

Это будет оценка общей способности к формовосстановлению.

Величина ε_{TW} косвенно указывает на развитие наклепа и/или старения.

При этом данные по ε_r и ε_i не теряют свою важность, т.к. описывают формовосстановление именно за счет ЭПФ.

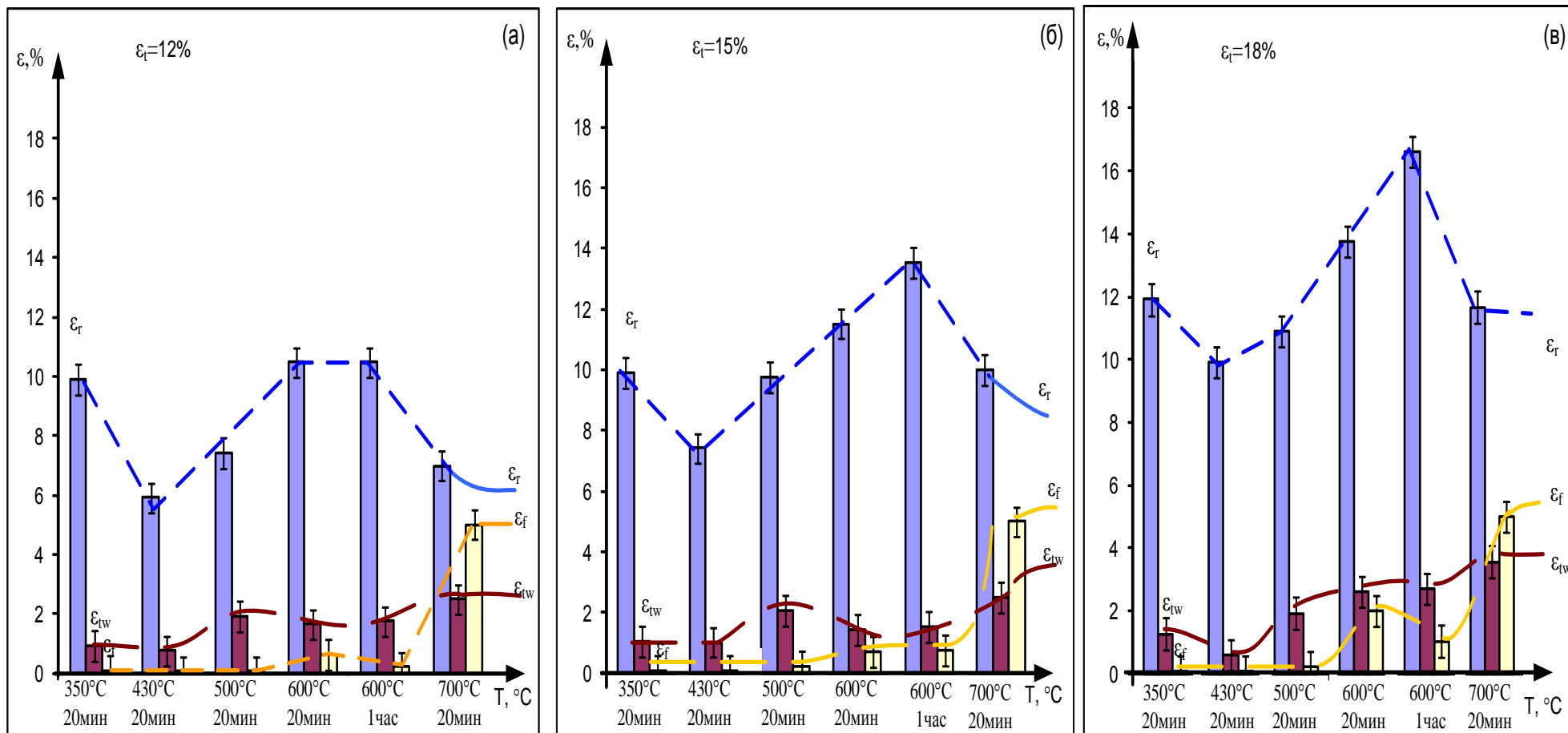


Рисунок 5.10 – Эволюция параметров ЭПФ и ОЭПФ сплава Ti-50.7 ат.%Ni в зависимости от режима ПДО

* *

*

В условиях, обеспечивающих реализацию аномально высокой обратимой деформации, превышающей ее кристаллографический ресурс при $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ превращении в СПФ Ti-50.7 ат.%Ni, восстановление формы происходит по механизмам сверхупругого возврата и эффекта памяти формы. Вклад сверхупругого возврата в полную обратимую деформацию достигает 6-9% в случае нанокристаллической и наносубзеренной структур B2-аустенита, когда интервал M_n-M_k значительно ниже температуры деформации, наводящей ЭПФ, а дислокационный предел текучести наиболее высокий. Вклад ЭПФ в полную обратимую деформацию максимален и составляет 16.6 % в случае менее упрочненной мелкозернистой (≤ 5 мкм) рекристаллизованной структуры аустенита и интервала M_n-M_k вблизи температуры наводящей ЭПФ деформации.

5.3 ТМО для обеспечения высокой функциональности хирургических скобок

Результаты работы были использованы при разработке и изготовлении хирургических скобок с памятью формы из СПФ Ti-50.7 ат.%Ni для проведения экстренных операций по наложению швов при рваных или резаных ранениях века.

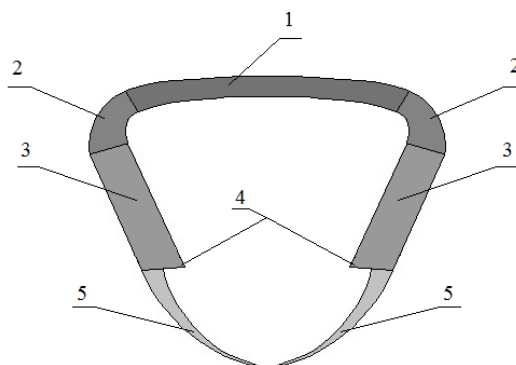
Разработка выполнена совместно с МНИИ Глазных болезней им. Гельмгольца. Наличие подобных скобок позволит осуществлять операцию медицинскими работниками, не имеющими специального офтальмологического образования и навыков. Это позволит оказывать неотложную помощь пострадавшим на месте без экстренной госпитализации. Скобки срабатывают самопроизвольно в интервале температур 32 – 36°C за счет проявления эффекта памяти формы (ЭПФ) при контакте материала скобок с тканями человеческого тела.

При необходимости извлечения клипса размыкается за счет реализации обратимого ЭПФ при принудительном охлаждении до температуры 10–25°C. Скобки могут применяться в любых сферах экстренной медицины. В качестве материала для скобок использовали никелида титана Ti-50.7 ат.% Ni, подвергнутого поперечно-винтовой прокатке с последующим рекристаллизационным отжигом.

Скобку, показанную на рисунке 5.11, изготавливают из термомеханически обработанного прутка путем электро-эрозионной резки.

На завершающей стадии ТМО скобку подвергают последеформационному отжигу (в сочетании со старением) при температуре 430 °C, 20 мин – 10 ч (при необходимости время

отжига варьируется) для формирования наноструктуры в В2-аустените и наноразмерных выделений Ti_3Ni_4 одновременно задавая острым концам скобки закругленную форму. Рабочая форма скобки имеет вид Δ -образного профиля и содержит 5 конструктивных частей (рисунок 5.11).



1 – перемычка, 2– своды, 3 – ножки, 4 – ограничители,
5 – закругленные острые концы

Рисунок 5.11 – Хирургическая скобка в закрытом состоянии

Конструкция скобки обеспечивает последовательное прошивание и соединение кожного слоя, мышцы и хряща века, не проникая при этом в слизистую оболочку.

Для установки скобки ей придается «взведенная» форма. Существуют два варианта «взведения» скобки: в первом варианте деформируют перемычку 1 и своды 2 с разведением ножек 3; во втором варианте – перемычку 1, своды 2 с разведением ножек 3, и закругленные острые концы 5 (рисунок 5.12). Деформирование элементов скобки проводят при пониженной температуре ($0 - 10^0C$) для того, чтобы температура материала скобки была близкой к температурному интервалу мартенситного превращения. При этой температуре материал скобки становится податливым – происходит сильное снижение его упругих модулей, а его пластическая деформация, до известных пределов, будет накапливаться по обратимому механизму накопления псевдопластической деформации – за счет образования мартенсита напряжения (эффект пластичности, наведенной превращением).

При нагреве скобка будет принимать исходно заданную Δ -образную форму с сомкнутыми заостренными ножками 5, сближая и адаптируя края раны (рисунок 5.12).а.

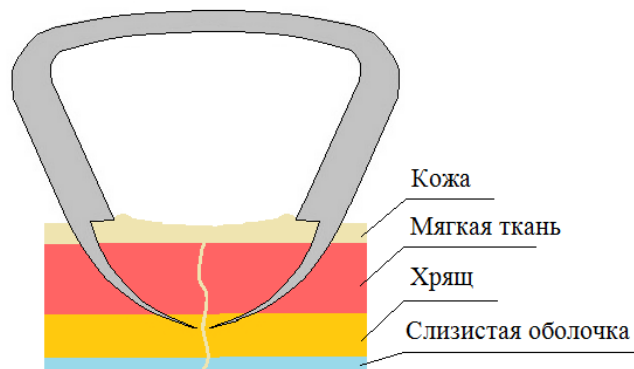


Рисунок 5.12 – Установленная хирургическая скобка в закрытом состоянии

После выполнения скобкой своей функции и заживления раны скобку извлекают. Для этого перемычку 1 и своды 2 скобки захватывают массивными губками медицинского зажима или пинцета, предварительно охлажденными в ледяной ванне при температуре 0 – 5°C. В результате охлаждения проявляется обратимый ЭПФ и ножки скобки частично самопроизвольно разводятся в стороны (рисунок 5.13), давление со стороны рабочих поверхностей ножек 3 скобки снижается при их частичном раскрытии в результате протекания прямого мартенситного превращения.

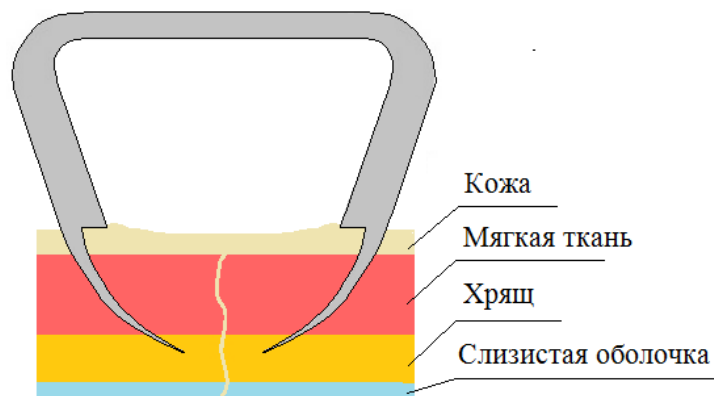


Рисунок 5.13 – Установленная хирургическая скобка в закрытом состоянии при проявлении ОЭПФ

Перемычка 1 и своды 2 скобки охлаждаются, имея контактный теплообмен с охлажденными рабочими поверхностями губок зажима (пинцета). При достижении температуры ниже 0 – 10°C в материале перемычки 1 и сводов 2 протекает мартенситное превращение, которое вызывает размягчение материала перемычки 1 и сводов 2 и частичное раскрытие ножек 3 скобки и прогибанию перемычки 4. Это позволяет произвести атравматичное снятие скобки с века посредством ее стягивания при удержании за перемычку 1 и своды 2 и последующее удаления.

Повторное и многократное использование скобки может быть осуществлено с использованием предоперационной обработки стерилизующими растворами и/или выдержки газовом стерилизаторе.

5.4 Динамические функциональные свойства сплава Ti-50.26 ат.%Ni

Изменение структуры аустенита после различных режимов ТМО обуславливает изменение усталостных функциональных характеристик и долговечности сплавов Ti-Ni. В качестве схем усталостных испытаний выбрали свободное восстановление формы, генерацию-релаксацию реактивного напряжения и сверхупругое механоциклирование. Полученные результаты рассмотрим ниже.

5.4.1 Схема свободного восстановления формы

Схема свободного восстановления формы выбирали в соответствии с определяемыми параметрами, в данном эксперименте возможно определение не только долговечности сплава после различных режимов ТМО (число циклов до разрушения), а также изучить особенности изменения обратимой деформации по механизму эффекта памяти формы, и обратимой деформации обратимого эффекта, реализуемого сплавом при охлаждении. В таблице 5.5 (сводные результаты по 4 образцам для каждой обработки) и на рисунке 5.14 представлены результаты усталостных испытаний по схеме свободного восстановления. Здесь ε_r – обратимая деформация (при нагреве), ε_{rw} – обратимая деформация ОЭПФ (при охлаждении), ε_p – остаточная необратимая деформация вследствие пластической деформации, $\Delta\varepsilon_r$ – степень уменьшения обратимой деформации, Формула (16), и N_f – число циклов до разрушения (долговечность).

Таблица 5.5 – Результаты испытаний по схеме свободного восстановления формы: обратимая деформация в первом цикле ε_I (%), степень деградации обратимой деформации $\Delta\varepsilon_r$ (%) и число циклов до разрушения N_f

№ маршрута	Обработка	ε_I , (%)	$\Delta\varepsilon_r$, (%)	N_f
1	ХП(0.75)	5.6±0.3	11.2±2.8	7770±550
3	ХП(1.2)	5.3±0.1	2.4±1.3	4020±1650
4	ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	5.6±0.1	6.2±1.4	5040±600
5	ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	5.6±0.1	7.3±0.8	6550±1310
6	ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	5.5±0.1	6.0±1.4	6300±1200

Рассмотрим эволюцию основных параметров: ε_i , ε_r , $\Delta\varepsilon_r$, ε_{TW} , ε_p и N_f – при циклировании по схеме свободного восстановления формы сплава Ti-50.26 ат.%Ni.

При уменьшении степени холодной деформации ХП с $e=1.2$ до $e=0.75$ и с включением ТП и ПО в схему ТМО при $e=1.2$ наведенная деформация ε_i уменьшается (рисунок 5.14), что согласуется с предыдущими испытаниями. После ХП(1.2) наведенная деформация составляет около 6.5 %, а после ХП(0.75) $\varepsilon_i=7.5$ %. Высокая величина наведенной деформации ε_i указывает на низкую сумму двух вкладов: упругая отдача и деформация по механизму сверхупругости. Так как величина упругой деформации ε_{el} практически не отличается после всех режимов ТМО (см. главу 5.1.2), то основной вклад в величину наведенной деформации оказывает деформация по механизму сверхупругости ε_r^{CV} . Наибольшая величина обратимой деформации ε_r^{CV} наблюдается после ТМО по режиму ХП(1.2), после всех остальных режимов ТМО величина ε_r^{CV} меньше.

Обратимая деформация ЭПФ ε_r в 1-м цикле оказывается одинаковой (около 5.5 %) в пределах погрешности измерения после ТМО по всем режимам при $e=1.2$ и при $e=0.75$. В процессе циклирования значение ε_r уменьшается, наблюдается высокое значение остаточной деформации, и после 500-цикла стабилизируется. Дegradaция величины обратимой деформации $\Delta\varepsilon_r$ при циклировании, определенной как относительное изменение ε_r в первом цикле и в 500-цикле, уменьшается с уменьшением степени исходной деформации с $e=1.2$ до 0.75 и при включении ТП и ПО в схему ТМО. Однако в случае ХП(0.75) в ходе циклирования деградация обратимой деформации наибольшая 11.2% по сравнению с другими режимами. В случае контрольной обработки ХП(1.2) деградация величины обратимой деформации наименьшая и составляет 2.4%.

Однако обратимая деформация ОЭПФ ε_{TW} проявляет иное поведение. В первом цикле испытания значение ε_{TW} стремится к нулю, при последующем циклировании она растет,

достигая своего максимума и стабилизируясь. При снижении исходной степени деформации с $e=1.2$ до 0.75 и при включении в схему ТМО теплой прокатки и промежуточного отжига максимальная величина ε_{TW} выше, чем в случае ХП(1.2). Так, при циклировании в случае ТМО по режимам ХП(0.75) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) значение ε_{TW} увеличивается до 3.5%, а по режиму ТП(1)+ПО+ТП(0.2) ε_{TW} увеличивается до 4%. Однако в случае ТМО по режиму ХП(1.2) максимальное значение ε_{TW} не превышает 2%. Таким образом, можно заключить, что чем больше количество тепловой энергии, включенной в процесс ТМО, и чем ниже степень истинной деформации сплава, тем выше максимальное значение ε_{TW} при циклировании. Это объясняется величиной остаточных напряжений. Включение ТП и ПО в схему ТМО и уменьшение степени деформации e приводят к уменьшению структурного упрочнения сплава Ti-50.26 ат.%Ni, что влечет за собой снижение сопротивления пластической деформации, а следовательно, к накоплению более высоких остаточных напряжений, генерирующих ОЭПФ. Таким образом, чем выше остаточные напряжения, тем больше значение ε_{TW} .

Число циклов до разрушения при увеличении степени деформации уменьшается и после контрольной обработки ХП(1.2) долговечность образца наименьшая. Она заметно повышается после ТМО, включающей ТП и ПО. Наибольшая долговечность наблюдается после ХП(1)+ПО+ТП(0.2) в случае накопленной деформации $e=1.2$ и ТП(1)+ПО+ТП(0.2), а также и после деформации ХП(0.75) (таблица 5.5, рисунок 5.14).

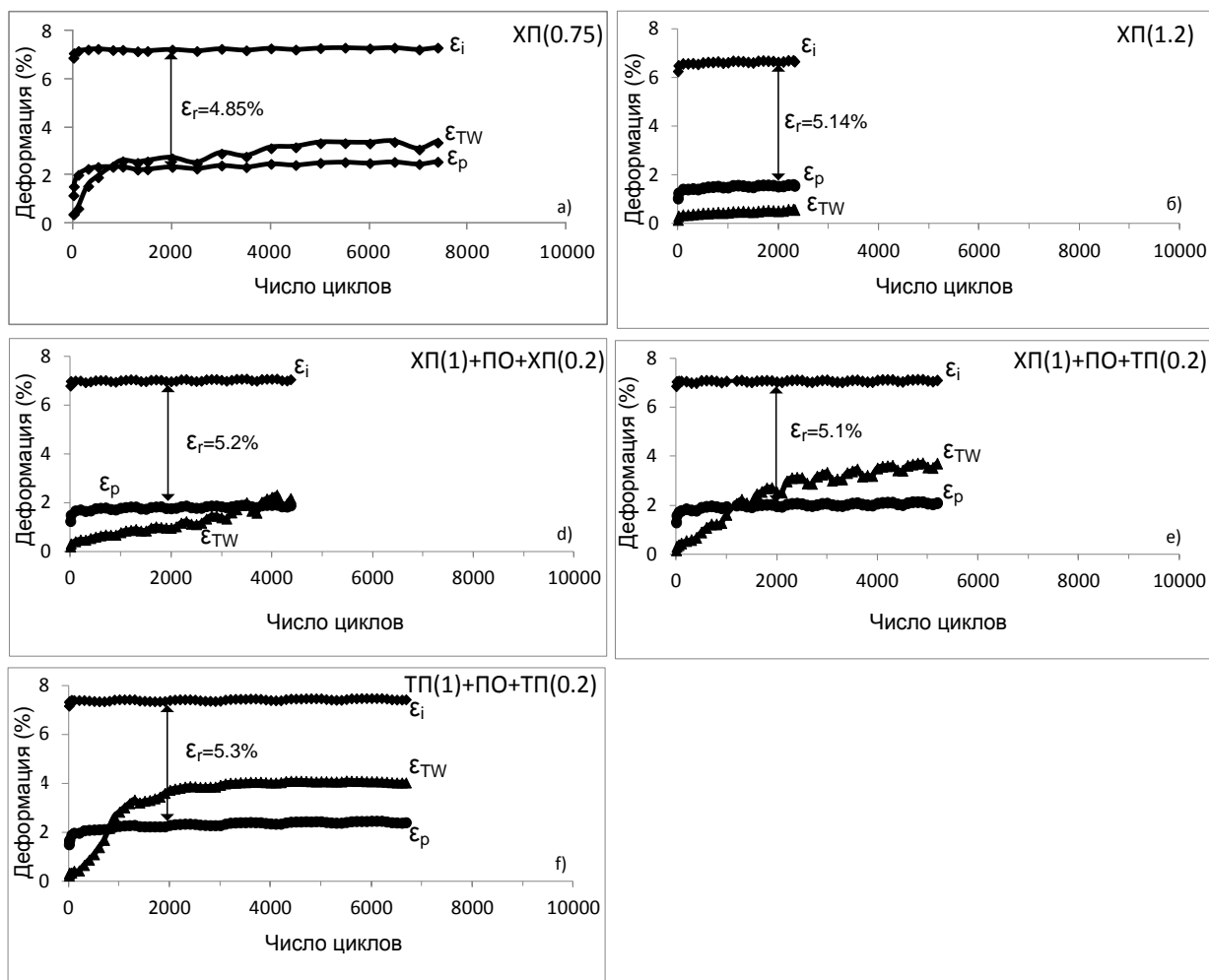


Рисунок 5.14 – Измерение функциональных характеристик сплава Ti-50.26 ат.%Ni при усталостных испытаниях по схеме свободного восстановления формы после ТМО по разным режимам

5.4.2 Схема генерации-релаксации реактивного напряжения

Испытание по схеме генерации-релаксации реактивного напряжения позволила определить долговечность сплава после ТМО по разным режимам, величину реактивного напряжения в первом цикле и степень ее деградации при термоциклировании. Результаты испытаний по схеме генерации-релаксации реактивного напряжения представлены в таблице 5.6 (сводные результаты по 3-4 образцам для каждой обработки) и на рисунке 5.15. Здесь $\Delta\sigma_r$ – степень деградации реактивного напряжения, Формула (17), σ_r^I – максимум реактивного напряжения в 1-м цикле и N_f – число циклов до разрушения.

Таблица 5.6 – Результаты испытаний по схеме генерация-релаксация реактивного напряжения: реактивное напряжение в первом цикле σ_r^I (МПа), степень деградация реактивного напряжения, $\Delta\sigma_r$ (%) и число циклов до разрушения N_f

№ маршрута	Обработка	σ_r^I , (МПа)	$\Delta\sigma_r$, (%)	N_f
1	ХП(0.75)	940±40	25±1	3870±700
2	ХП(1.0)	990±30	24±2	1520±470
3	ХП(1.2)	1170±50	17±2	780±150
4	ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	1110±40	20±3	1370±340
5	ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	1030±30	22±2	1820±290
6	ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	940±30	24±1	2030±200

Как уже было показано в разделе 5.1.1, наибольшая величина реактивного напряжения в первом цикле σ_I (1171 МПа) достигается после контрольной ТМО с ХП(1.2). При уменьшении истинной деформации e с 1.2 до 0.75 и при включении ТП и ПО в схему ТМО σ_I постепенно снижается. Так, после истинной деформации ХП с $e=0.75$ (ХП(0.75)) и с ТП+ПО $e=1.2$ ТП(1)+ПО+ТП(0.2) оно существенно ниже (~ 940 МПа), в том числе и по сравнению с ТМО по режимам, включающим накопленную ХП или ХП+ТП с $e=1.2$ и ПО (таблица 5.6).

Величина реактивного напряжения при циклировании постепенно уменьшается, достигает минимума и стабилизируется после ТМО по всем режимам. Поскольку термоциклирование образцов сплава Ti-50.26 ат.%Ni ведет к стабилизации реактивного напряжения уже после 100-го цикла, поэтому деградацию реактивного напряжения определяли по его падению между 1-м и 500-м циклами для всех режимов ТМО.

Деградация реактивного напряжения после ТМО по режиму ХП(1.2) наименьшая (17%), а после ХП(0.75) - наибольшая, к 500 циклу реактивное напряжение деградирует на 25%. Остальные режимы ТМО занимают промежуточные позиции по этому показателю функциональной стабильности.

В то же время после ХП($e=0.75$) долговечность сплава наибольшая по сравнению с другими режимами ТМО, включающими накопленную деформацию $e=1.2$. Наименьшая долговечность при деформации $e=1.2$ наблюдается после ТМО с ХП($e=1.2$), 780 цикла. После ТМО с ТП, ХП+ТП и ПО она в 2-2.5 раза выше, чем в случае ХП(1.2). Т.е., долговечность повышается с повышением количества тепловой энергии, введенной в ходе ТМО, как и в случае испытаний на свободное восстановление формы. Однако в процессе циклирования реактивное напряжение после этих обработок снижается сильнее, чем после ХП($e=1.2$).

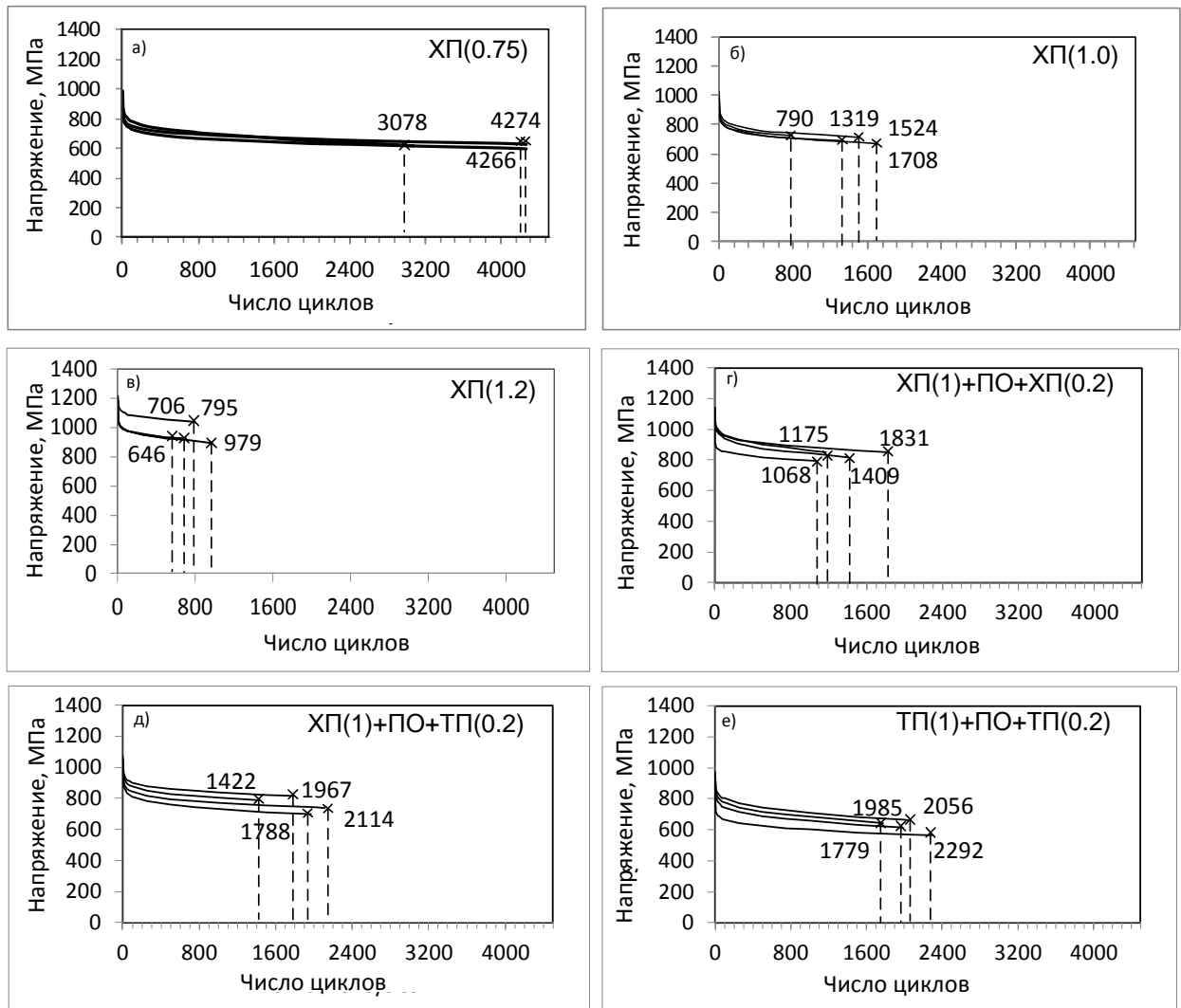


Рисунок 5.15 – Измерение максимального реактивного напряжения, развиваемого сплавом Ti-50.26 ат.%Ni при усталостных испытаниях по схеме генерация-релаксация реактивного напряжения после ТМО по разным режимам

5.4.3 Влияние исходной величины реактивного напряжения на долговечность сплава Ti-50.26 ат.%Ni

Как было замечено выше, реактивное напряжение, генерируемое СПФ Ti-Ni в первом цикле испытания, а следовательно, и в последнем, значительно различаются после ТМО по разным режимам. Можно предположить, что исходная величина реактивного напряжения может оказывать значительное влияние на долговечность сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам. Таким образом, было бы интересно сравнить долговечность сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ХП(0.75), ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) в случае когда величина σ_r^{max} одинаковая в первом и последнем циклах эксперимента.

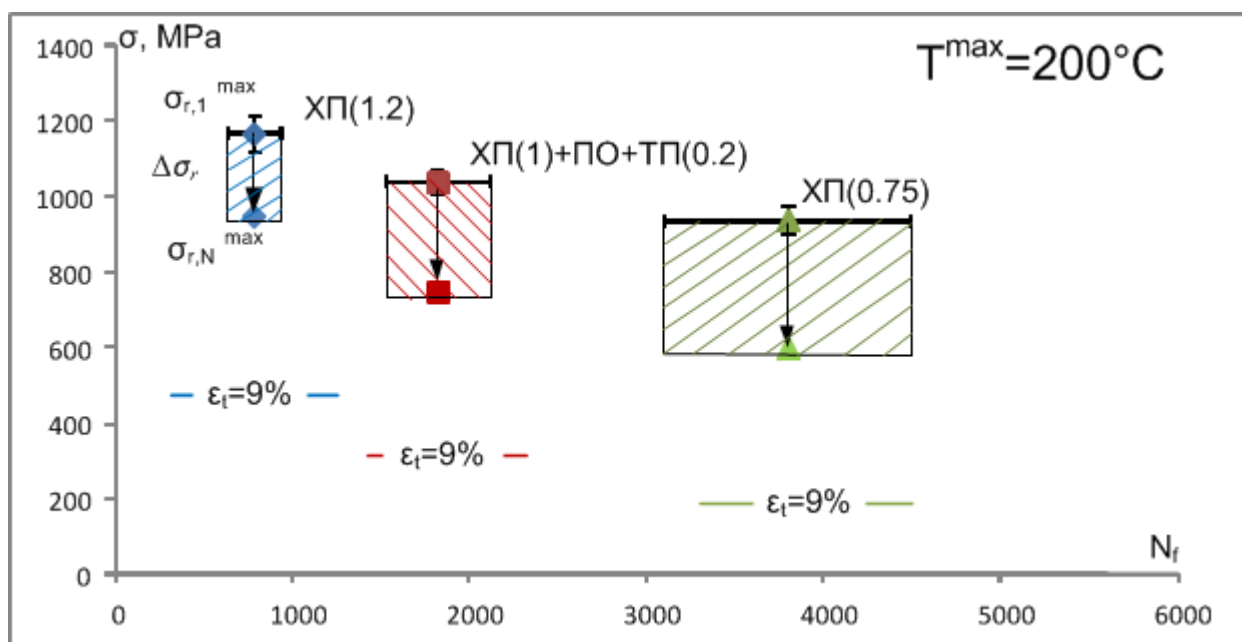


Рисунок 5.16 – Долговечность сплава Ti-50.26 ат.%Ni при различных значениях реактивного напряжения в первом цикле

На рисунке 5.16 показаны результаты испытаний после ТМО по трем режимам, где верхняя точка характеризует величину реактивного напряжения в первом цикле, нижняя точка – реактивное напряжение в последнем цикле. Расстояние между кривыми по вертикали соответствует величине деградации реактивного напряжения при циклировании. Очевидно, что $\Delta\sigma_r$ уменьшается с увеличением степени истинной деформации ϵ от 0.75 до 1.2.

Целью следующего эксперимента было сравнить долговечность сплава после ТМО по трем режимам в условиях, когда либо максимальные реактивные напряжения в первом цикле $\sigma_{r,1}^{\max}$ одинаковы и составляют 940 МПа, либо максимальные реактивные напряжения в последнем цикле $\sigma_{r,N}^{\max}$ одинаковы и составляют 600 МПа. Эти значения реактивного напряжения соответствуют максимальным $\sigma_{r,1}^{\max}$ и $\sigma_{r,N}^{\max}$ после режима ХП(0.75).

Уменьшение величины реактивного напряжения возможно путем (1) снижения максимальной температуры нагрева ниже 200°C или (2) уменьшением полной наводимой деформации ниже 9 %.

Рассмотрим первый способ уменьшения исходного реактивного напряжения. Образцы после ТМО по режимам ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) нагружали до $\epsilon_t = 9\%$ при комнатной температуре, затем разгружали до 10 Н. Жестко защемленные образцы нагревали до температуры ниже 200°C , рисунок 5.17. В этом случае обратное мартенситное превращение было дальше от завершения, чем при нагреве до 200°C .

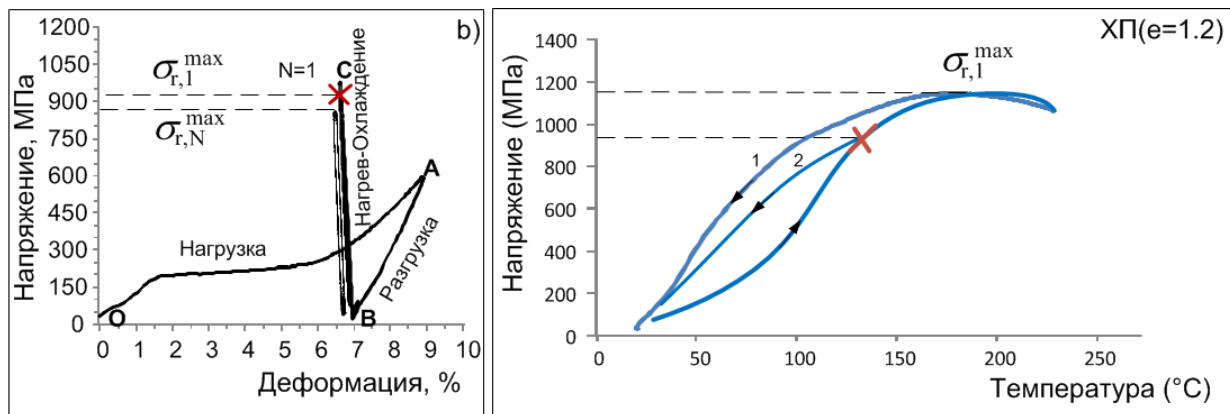


Рисунок 5.17 – Схема снижения реактивного напряжения $\sigma_{r,l}^{max}$ за счет снижения температуры нагрева с $200^\circ C$ (1) до $T_{исп} < 200^\circ C$ (2) сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ХП(1.2)

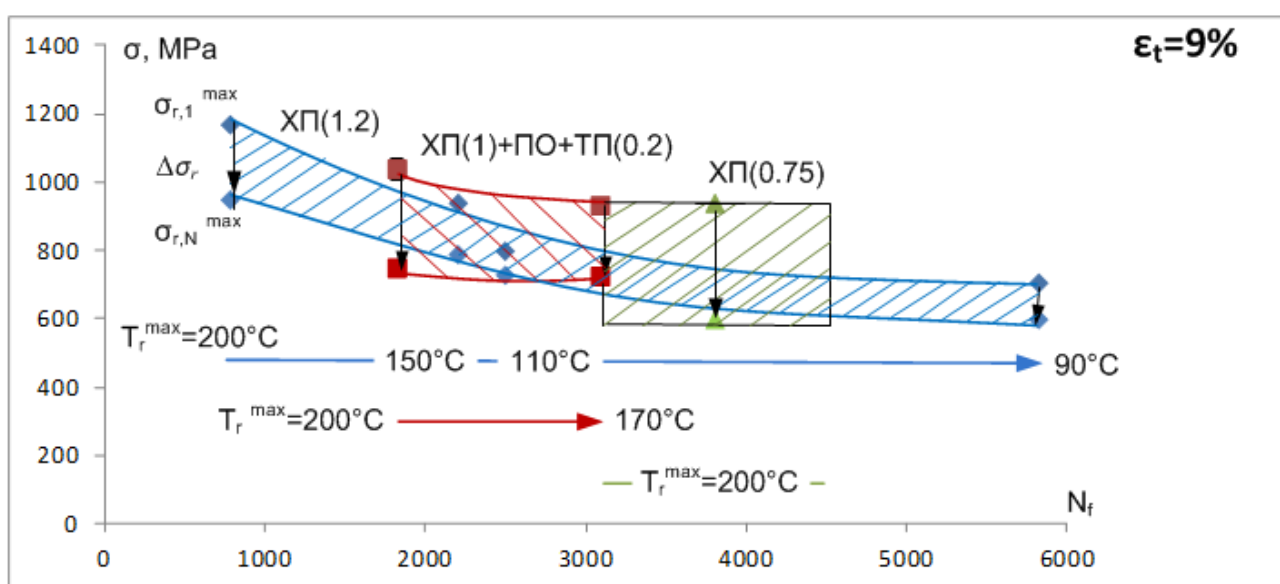


Рисунок 5.18 – Долговечность сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ХП(0.75), ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2)

Поэтому уменьшение конечной температуры нагрева заневоленных образцов после ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) позволило уменьшить величину реактивного напряжения в первом цикле испытания $\sigma_{r,l}^{max}$. После ХП(1.2) снижение конечной температуры нагрева с $200^\circ C$ до $110-150^\circ C$ привело к уменьшению величины реактивного напряжения в первом цикле $\sigma_{r,l}^{max}$ с 1170 до 940 МПа. После ХП(1)+ПО+ТП(0.2) максимальную температуру нагрева уменьшали до $170^\circ C$, при этом $\sigma_{r,l}^{max}$ также уменьшилось до 940 МПа.

Уменьшение реактивного напряжения в первом цикле образцов после ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) до $\sigma_{r,l}^{max} = 940$ МПа привело к заметному увеличению долговечности сплава (рисунок 5.18). При уменьшении $\sigma_{r,l}^{max}$ с 1170 до 940 МПа долговечность сплава после ТМО по режиму ХП(1.2) увеличилась в 3 раза, а в случае ХП(1)+ПО+ТП(0.2) при уменьшении $\sigma_{r,l}^{max}$ с 1030 до 930 МПа долговечность увеличилась в 1.5 раза.

Следует отметить еще один положительный результат. При снижении максимальной температуры нагрева жестко заземленного образца стабильность σ_r^{max} при циклировании увеличивается, что, по-видимому, связано с уменьшением полноты мартенситного превращения при нагреве, а следовательно, со снижением фазового наклепа образцов при циклировании. При этом, чем больше степень неполноты мартенситного превращения, тем выше стабильность реактивного напряжения и долговечность сплава.

Таким образом, изменение максимальной температуры нагрева и уменьшение величины реактивного напряжения $\sigma_{r,l}^{max}$ в первом цикле благоприятно сказываются на функциональных характеристиках долговечности N_f и стабильности $\sigma_{r,l}^{max}$. Однако отметим, что новая полученная более высокая долговечность образцов после ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) не превышает N_f образцов после режима ХП(0.75).

Далее сравним долговечность образцов после ХП(0.75), ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) в случае, когда реактивное напряжение в последнем цикле одинаково и равно 600 МПа. По исходным результатам после ХП(0.75) значение $\sigma_{r,N}^{max} = 600$ МПа в последнем цикле испытания, а после ХП(1.2) – 800 МПа и после ХП(1)+ПО+ТП(0.2) – 750 МПа. После ТМО по режиму ХП(1.2) дальнейшее снижение реактивного напряжения в первом цикле $\sigma_{r,l}^{max}$ за счет дальнейшего уменьшения максимальной температуры нагрева до 90°C привело к уменьшению величины $\sigma_{r,l}^{max}$ до 710 МПа и последних циклах $\sigma_{r,N}^{max}$ до 610 МПа. При этом долговечность образцов после ХП(1.2) повысилась в 6 раз и в 1.5 раза превысила долговечность после ХП(0.75).

Рассмотрим второй способ уменьшения реактивного напряжения и его влияние на долговечность. Он заключается в уменьшении величины наводимой деформации ε_t . После ХП(1.2) ε_t уменьшали поэтапно: 9→6→5.7→5% и после ХП(1)+ПО+ТП(0.2): 9→8→7.5%, как представлено на рисунке 5.19.

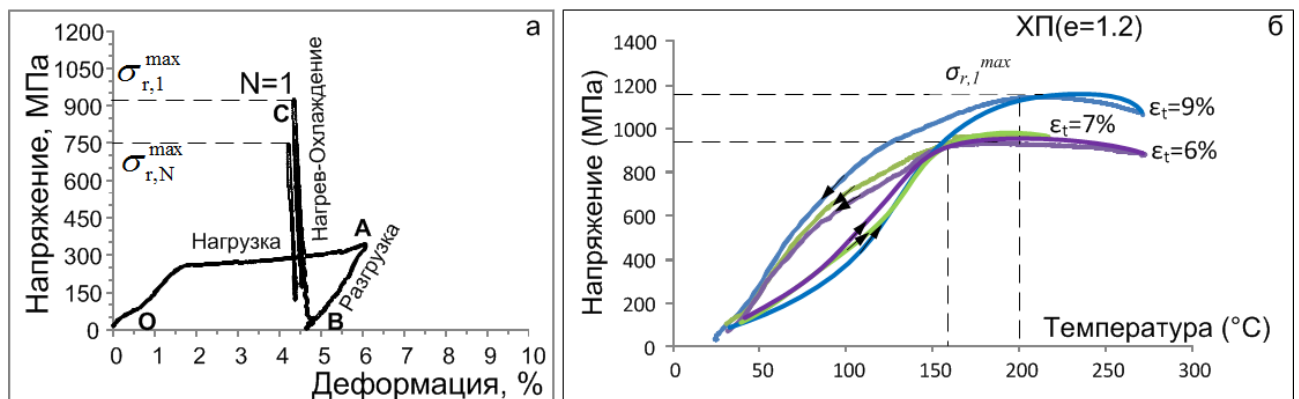


Рисунок 5.19 – Схема снижения реактивного напряжения $\sigma_{r,l}^{max}$ за счет полностью наведенной деформации ε_t с 9% до $\varepsilon_t < 9\%$ сплава Ti-50.26 ат. %Ni после ХП(1.2)+ПДО

Уменьшение величины наводимой деформации ε_t также позволило уменьшить величину реактивного напряжения в первом цикле. Так, значение $\sigma_{r,l}^{max}$ снизилось до 920 МПа при уменьшении наводимой деформации ε_t с 9 до 6 % после ХП(1.2) и с 9 до 8 % после ХП(1)+ПО+ТП(0.2).

Чем ниже величина наводимой деформации ε_t , тем при более низких температурах в процесс деформации включается пластическая деформация аустенита. Она оказывает негативное влияние на долговечность сплава, так как увеличивается необратимая деформация. Поэтому для предотвращения неблагоприятных последствий пластической деформации конечную температуру нагрева также пришлось уменьшить. Ввиду этого экспериментально находили температуру окончания обратного мартенситного превращения (на рисунке 5.19б выход кривой нагрева на плато напряжения). Зависимость реактивного напряжения от полной наводимой деформации ε_t и температуры нагрева представлена в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Изменение реактивного напряжения в первом цикле с изменением температуры нагрева образцов и полностью наведенной деформации после ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2)

Режим ТМО	Параметры испытаний			
ХП(1.2)	$\varepsilon_t=9\%$	$\varepsilon_t=6\%$	$\varepsilon_t=5.7\%$	$\varepsilon_t=5\%$
	T=200°C	T=160-165°C	T=150-145°C	T=130°C
	$\sigma_{r,l}^{max} = 1170$ МПа	$\sigma_{r,l}^{max}=920$ МПа	$\sigma_{r,l}^{max}=810$ МПа	$\sigma_{r,l}^{max}=700$ МПа
ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	$\varepsilon_t=9\%$	$\varepsilon_t=8\%$	$\varepsilon_t=7.5\%$	
	T=200°C	T=170-165°C	T=160°C	
	$\sigma_{r,l}^{max}=1030$ МПа	$\sigma_{r,l}^{max}=910$ МПа	$\sigma_{r,l}^{max}=860$ МПа	

Результаты испытания представлены на рисунке 5.20.

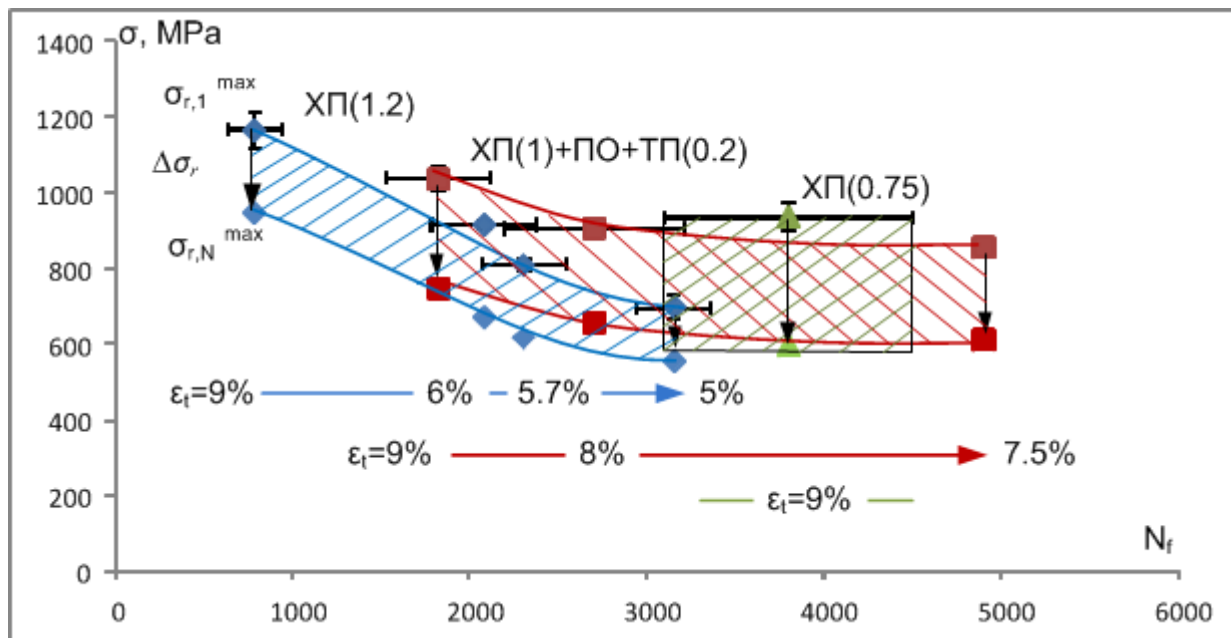


Рисунок 5.20 – Долговечность сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по режимам ХП(0.75), ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) при изменении наводящей ЭПФ деформации

Уменьшение наводимой деформации ε_t также приводит к заметному увеличению долговечности сплавов после режимов ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2). После ХП(1.2) увеличение долговечности в 2.5 раза наблюдается при снижении реактивного напряжения $\sigma_{r,1}^{max}$ в первом цикле до 920 МПа и после ХП(1)+ПО+ТП(0.2) в 1.5 раза при снижении реактивного напряжения в первом цикле $\sigma_{r,1}^{max}$ до 910 МПа сплава.

Однако в этом случае стабильность реактивного напряжения при циклировании не уменьшается, в отличие от предыдущего испытания. Хотя все же после режимов ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) стабильность реактивного напряжения выше, чем в случае ХП(0.75).

Во второй части этих испытаний, как и в предыдущих испытаниях, сравнивали долговечность образцов после ТМО по режимам ХП(0.75), ХП(1.2) и ХП(1)+ПО+ТП(0.2) при одинаковом значении реактивного напряжения $\sigma_{r,N}^{max} = 600$ МПа в последнем цикле. Для этого наводимую деформацию уменьшали еще в большей степени, уменьшая таким образом величину реактивного напряжения в последнем цикле $\sigma_{r,N}^{max}$.

Дальнейшее снижение наводимой деформации ε_t до 5 для ХП(1.2) и 7.5 % для ХП(1)+ПО+ТП(0.2) привело к уменьшению реактивного напряжения в первом цикле до 780 МПа и до 890 МПа соответственно, а в последнем до $\sigma_{r,N}^{max} = 600$ МПа. Долговечность образцов после ХП(1.2) увеличилась в 3.5 раза (до 3000 циклов) и после ХП(1)+ПО+ТП(0.2) в 2.5 раза (до 4900 циклов). Причем, N_f после ХП(1)+ПО+ТП(0.2) выше в 1.2 раза, чем N_f после ХП(0.75) при равном значении реактивного напряжения в последних циклах.

Таким образом, наибольшее число циклов до разрушения наблюдается после ХП(1)+ПО+ТП(0.2) и ХП(0.75) при одинаковом уровне реактивного напряжения в последних

циклах. Это может быть достигнуто как методом снижения температуры нагрева, так и снижением полностью наводимой деформации для образцов после ХП(1)+ПО+ТП(0.2). При этом стабильность реактивного напряжения может быть увеличена при снижении температуры нагрева СПФ Ti-Ni после полной наводимой деформации $\varepsilon_t = 9 \%$, когда реализуется неполное обратное мартенситное превращение.

5.4.4 Схема сверхупругого механоциклирования

Схема сверхупругого механоциклирования представляет интерес ввиду широкого применения СПФ Ti-Ni как материалов для медицинских инструментов и имплантов. Степень деформации сплава 3%, значительно превышающая реальные условия срабатывания, была выбрана с целью уменьшения времени испытания и изучения изменения фазового предела текучести и остаточной деформации. В таблице 5.8 (сводные результаты по 3-4 образцам для каждой обработки) и на рисунке 5.21 представлены результаты испытаний по схеме сверхупругого механоциклирования, где N_f – число циклов до разрушения, $\varepsilon_{1000} (\%)$ – накопленная к 1000-му циклу необратимая деформация.

Таблица 5.8 – Результаты испытаний по схеме сверхупругого механоциклирования сплава Ti-50.26 ат.%Ni: фазовый предел текучести в первом цикле σ_{ϕ}^I (МПа); степень деградации фазового предела текучести $\Delta\sigma_{\phi} (\%)$; необратимая деформация накопленная к 1000-му циклу $\varepsilon_{1000} (\%)$ и число циклов до разрушения N_f

№ маршрута	Обработка	σ_{ϕ}^I , (МПа)	$\Delta\sigma_{\phi}$, (%)	$\varepsilon_{1000}, \%$	N_f
1	ХП(0.75)	480±20	54±2	2.5±0.2	2440±260
2	ХП(1.0)	560±10	50±6	2.5±0.1	1900±370
3	ХП(1.2)	580±30	41±3	0.6±0.1	1680±50
4	ХП(1)+ПО+ХП(0.2)	550±40	45±2	1±0.1	1710±190
5	ХП(1)+ПО+ТП(0.2)	570±10	53±5	2.2±0.1	2940±380
6	ТП(1)+ПО+ТП(0.2)	560±30	53±2	1.4±0.2	1360±80

Максимальное среднее число циклов до разрушения $N_f=2940$ наблюдается после ТМО по режиму ХП(1)+ПО+ТП(0.2). Более низкое среднее число циклов до разрушения $N_f=2440$ и при этом максимальная накопленная необратимая деформация к 1000-му циклу $\varepsilon_{1000}=2.5 \%$, наблюдается после ТМО по режиму ХП(0.75). Значительно ниже эти показатели после ТМО

по режиму ХП(1)+ПО+ХП(0.2) ($N_f=1710$ и $\varepsilon_{1000}=1\%$). Далее идет ХП(1.2) с количеством циклов до разрушения $N_f=1680$ и наименьшей $\varepsilon_{1000}=0.6\%$. Наименьшую долговечность $N_f=1360$ показали образцы после ТМО по режиму ТП(1)+ПО+ТП(0.2) при умеренной накопленной необратимой деформации 1.4 %.

Анализ сверхупругого поведения сплава Ti-50.26 ат.%Ni в процессе механоциклирования после всех режимов обработки проведен по диаграммам деформации-разгрузки, представленной на рисунке 5.21.

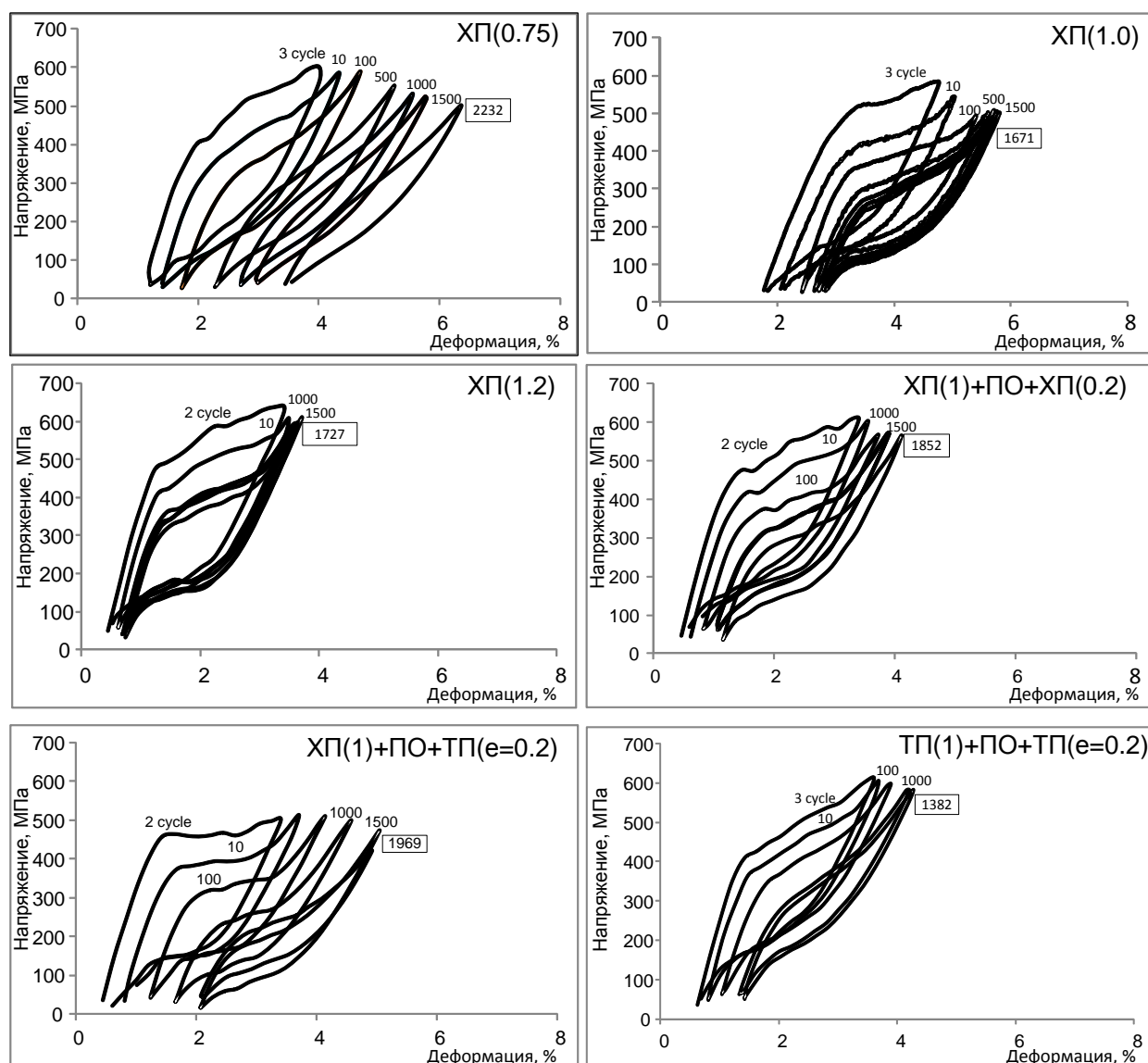


Рисунок 5.21 – Изменение диаграмм деформации-разгрузки при сверхупругом механоциклировании сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по разным режимам

Сверхупругое поведение сплава после разных режимов ТМО различается темпом изменения и величиной накопленной необратимой деформации к 1000-му циклу ε_{1000} и до

разрушения, а также степенью деградации фазового предела текучести $\Delta\sigma_\phi$ в процессе механоциклирования.

Фазовый предел текучести в первом цикле σ_ϕ^I и степень его деградации $\Delta\sigma_\phi$, (см. формулу (17), для всех режимов представлены в таблице 5.8 и на рисунке 5.22.

В первом цикле испытания фазовый предел текучести σ_ϕ^I одинаков для всех маршрутов ТМО с $\epsilon=1.2$ в пределах доверительного интервала. Однако после ТМО по режиму ХП(0.75) σ_ϕ^I наименьший (480 МПа). В ходе последующего механоциклирования σ_ϕ уменьшается. Наибольшая стабильность σ_ϕ наблюдается после ХП(1.2), степень деградации $\sigma_\phi = 41 \%$, при низкой долговечности (1680 циклов). Наибольшее снижение σ_ϕ наблюдается после ХП(0.75), 54 %, при большой долговечности (2440 циклов). Однако образец после ТП(1)+ПО+ТП(0.2) показал также высокую деградацию (53%) при минимальной долговечности (1360 цикла).

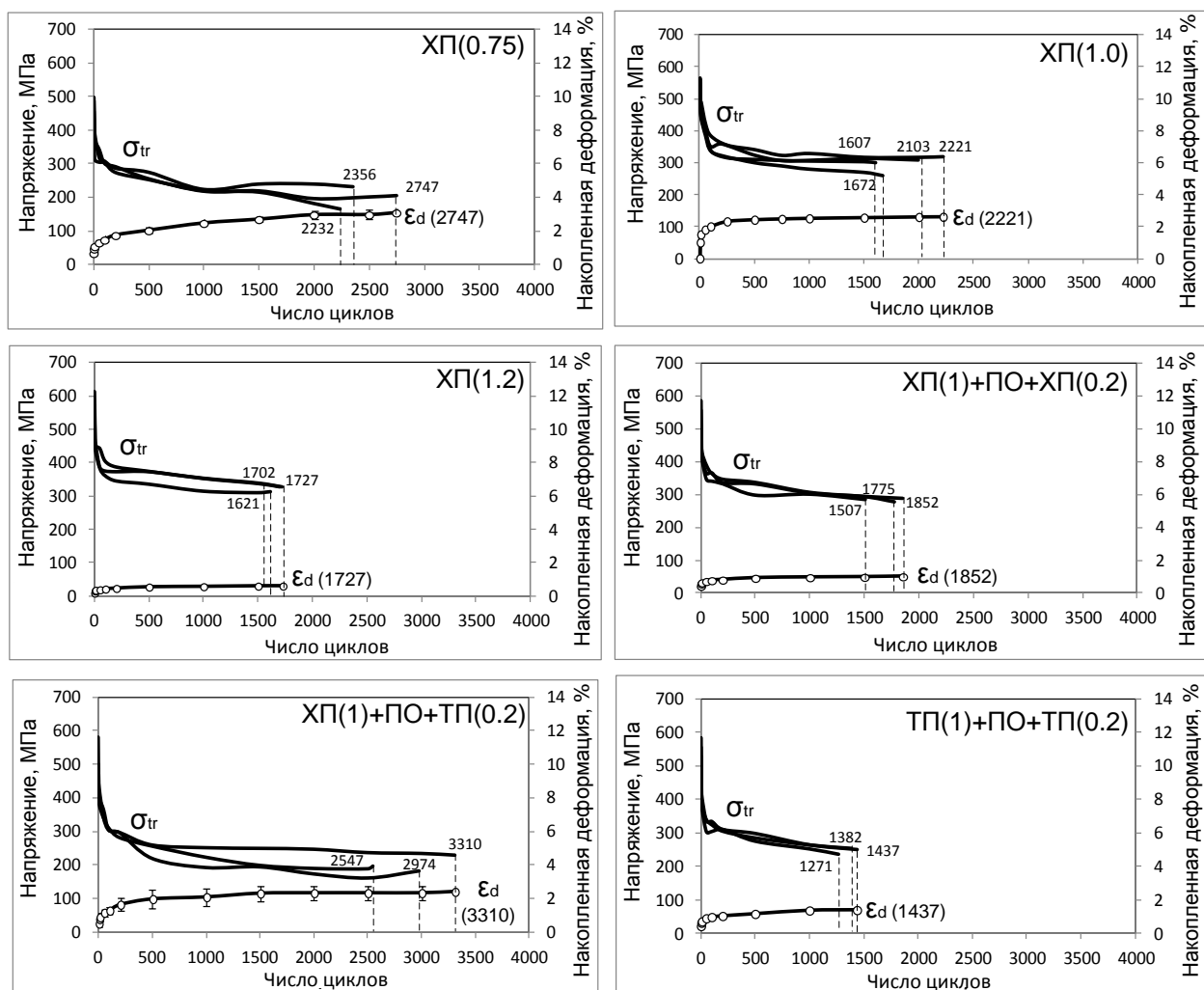


Рисунок 5.22 – Изменение фазового предела текучести сплава Ti-50.26 ат.%Ni при сверхупругом механоциклировании

*

*

*

Таким образом, уменьшение степени деформации при ХП с $e=1.2$ до 0.75 повышает усталостную долговечность так же, как и включение в схему ТМО теплой прокатки и промежуточного отжига. При этом наблюдается переход от почти чистой НКС к смеси НСС+НКС. Режимы ХП($e=0.75$) и ХП($e=1$)+ПО+ТП($e=0.2$) сравнимы в смысле глобальной оценки их влияния на комплекс функциональных свойств изучаемого сплава, включающий их уровень, стабильность и долговечность. Тот факт, что они различаются по сложности технологического процесса позволяет рекомендовать ХП($e=0.75$) как наиболее приемлемый, если применение требует максимального количества циклов функционирования. В то же время при ограниченном числе циклов функциональные характеристики и их стабильность выше в результате ТМО по режиму ХП($e=1.2$), обеспечивающей наиболее упрочненное состояние.

Оптимальным же режимом ТМО, обеспечивающим максимальную функциональную долговечность при сохранении повышенных значений и стабильности функциональных характеристик является ХП(1)+ПО+ТП(0.2).

Подводя итог динамическим испытаниям, можно выделить основные причины повышения долговечности сплава: (1) понижение склонности к образованию микротрещин на поверхности образца в процессе интенсивной ТД по сравнению с интенсивной ХД; (2) пониженное сопротивление распространению трещин в нанокристаллической структуре по сравнению с наносубзеренной; (3) развитие благоприятной текстуры В2-аустенита при интенсивной прокатке и ПО.

Результаты, полученные при динамических испытаниях, хорошо коррелируют с закономерностями изменения характеристик трещинообразования в СПФ Ti-50.26 ат.%Ni, описанными в разделе 3.2. Так, при полной накопленной деформации $e=1.2$ наблюдается более дефектная краевая поверхность наноструктурного образца после ТМО по режиму ХП(1.2), которой соответствует наименьшая долговечность, а при включении ТП и ПО, а также при уменьшении e от 1.2 до 0.75, склонность к образованию микротрещин уменьшается (рисунок 5.23).

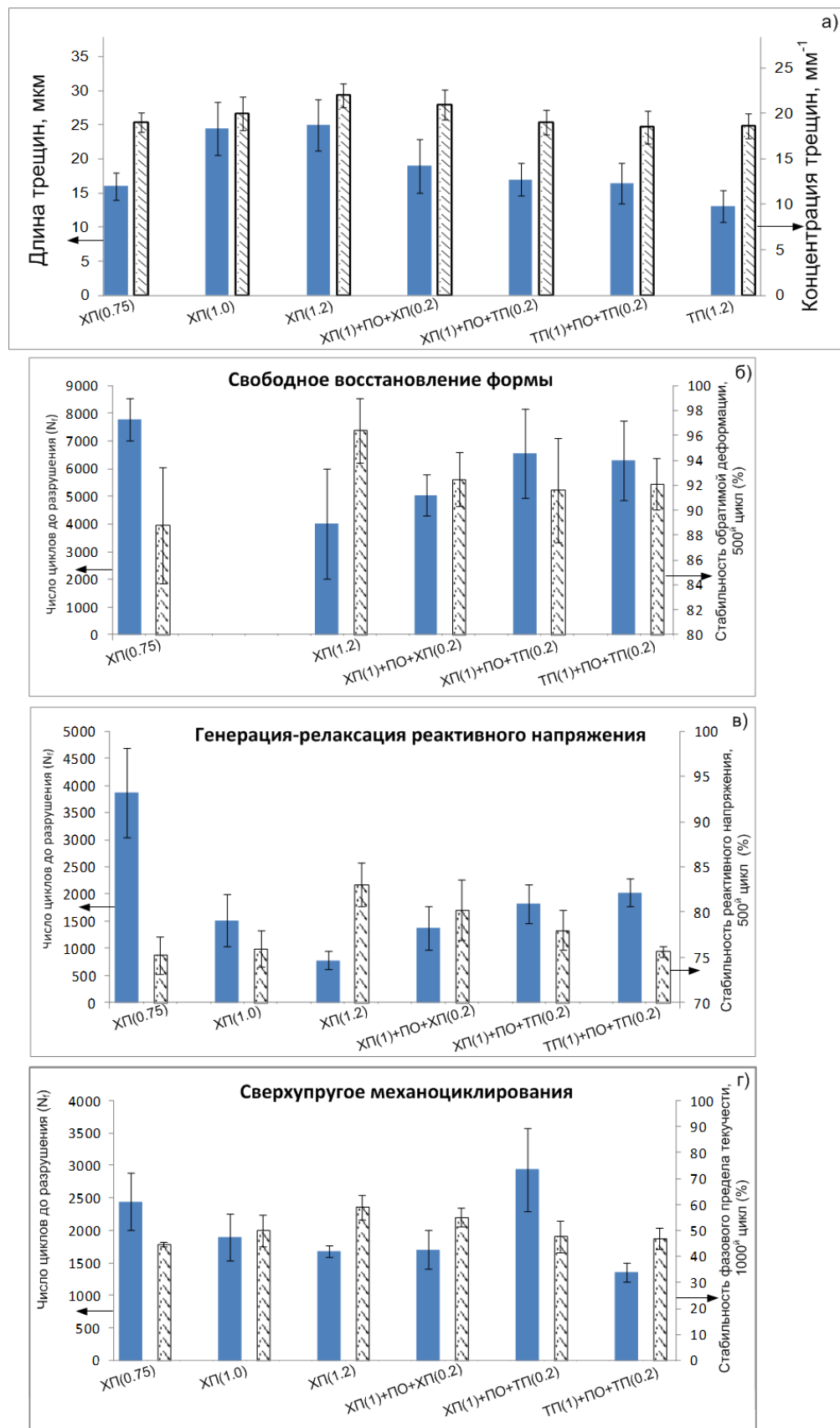


Рисунок 5.23 – Сопоставление характеристик микротрещин, наведенных в процессе ТМО по разным режимам (а), и усталостных функциональных свойств, полученных при испытаниях по разным схемам: (б) свободное восстановление формы, (в) генерация-релаксация реактивного напряжения, и (г) сверхупругое механоциклирование

Выводы

1. Закономерность формирования структуры В2-аустенита сплава Ti-50.26 ат.%Ni в результате ТМО по режимам, включающим холодную и теплую (150°C) прокатку с накопленной деформацией $e=1.2$ и промежуточный отжиг (400°C, 1 ч), в зависимости от вклада тепловой энергии заключается в том, что чем большее количество тепловой энергии включено в процесс ТМО, тем больше доля наносубзеренной структуры по сравнению с нанокристаллической; размер зерен в нанокристаллической структуре, размер субзерен в наносубзеренной структуре и размер полигонизованных областей с наносубзеренной структурой, сформированных в ходе последеформационного отжига при 400°C, 1 ч.

2. Металлографическое исследование выявляет краевые поверхностные микротрещины, концентрация и глубина которых увеличивается с ростом степени ХП с $e=0.75$ до $e=1.2$ в 1.5 раза. С увеличением вклада тепловой энергии в процессе ТМО с накопленной деформацией $e=1.2$ после ТМО по режиму ХП($e=1$)+ПО+ТП($e=0.2$) происходит уменьшение размера микротрещин в 1.5 раза по сравнению с ХП($e=1.2$).

3. Основная компонента текстуры В2-аустенита сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по всем режимам близка к $\{100\}\langle 110 \rangle_{В2}$. Относительная полюсная плотность благоприятных ориентаций $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ максимальна, а неблагоприятной $\langle 100 \rangle$ минимальна после ТМО по режиму ХП(1)+ПО+ТП(0.2). Отсутствие усиления текстуры аустенита после ТМО по режиму ХП(1.2) объясняется большей долей произвольно ориентированных зерен аустенита, образовавшихся при нанокристаллизации аморфной структуры в ходе последеформационного отжига.

4. Оценка ресурса обратимой деформации, достаточно полно учитывающая распределение ориентировок в аустените в текстурованном поликристалле при условии реализации только наиболее благоприятных ориентационных вариантов мартенсита, для сплава Ti-50.26 ат.%Ni после ТМО по всем режимам дает величину ресурса не менее 9.7%.

Уменьшение степени деформации при ХП с $e=1.2$ до 0.75 так же, как и включение в схему ТМО теплой прокатки и промежуточного отжига, приводит к уменьшению теоретической величины и степени реализации ресурса обратимой деформации. Наибольшая величина обратимой деформации, $\varepsilon_r^{\max}=8\%$, наблюдается после ТМО по режиму ХП(1.2), обеспечивающему формирование в основном нанокристаллической структуры в В2-аустените, а наименьшая (6.7%) - после ХП(0.75), формирующего смесь наносубзеренной и нанокристаллической структур. После ТМО по остальным режимам наблюдаются промежуточные значения ε_r^{\max} . В таком же соотношении находятся значения степени

реализации теоретического ресурса обратимой деформации $\varepsilon_r^{\max} / \varepsilon_{poly}^{\max 1}$ и максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,l}^{\max}$.

5. Максимальное реактивное напряжение σ_r^{\max} и напряжение σ_i , (соответствующее сопротивлению деформации при растяжении на 10%), а также сам дислокационный предел текучести, характеризующий уровень упрочнения сплава Ti-50.26%Ni, наибольшие в случае ТМО по режиму ХП(1.2), наименьшие в случае ХП(0.75) и промежуточные после ТМО по остальным режимам.

6. На величину и степень реализации ресурса обратимой деформации в поликристаллическом сплаве, по сравнению с его реализацией в благоприятно ориентированном бездефектном монокристалле Ti-Ni, влияют два основных фактора: «текстурный» и «структурный». «Текстурный» служит мерой несогласованности величин деформации внутри соседних зерен и поэтому определяет теоретический ресурс обратимой деформации $\varepsilon_{poly}^{\max 1}$. Роль «структурного» фактора (дефектности решетки) заключается в определении разности между дислокационным и фазовым пределами текучести. Поэтому в первую очередь он определяет степень реализации максимальной полностью обратимой деформации $\varepsilon_{r,l}^{\max}$ по сравнению с теоретическим ресурсом обратимой деформации. Кроме того, он влияет и на саму величину теоретического ресурса через изменение параметров решетки мартенсита. В случае образования наноструктуры СПФ Ti-50.26%Ni, особенно преимущественного формирования нанокристаллической структуры, вклад структурного фактора значительно выше текстурного.

7. В условиях, обеспечивающих реализацию аномально высокой обратимой деформации, превышающей ее кристаллографический ресурс при $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ превращении в сплава Ti-50.7 ат.%Ni, восстановление формы происходит по механизмам сверхупругого возврата и эффекта памяти формы. Вклад сверхупругого возврата в полную обратимую деформацию достигает 6-9% в случае нанокристаллической и наносубзеренной структур B2-аустенита, когда интервал $M_n - M_k$ значительно ниже температуры деформации, наводящей эффект памяти формы, а дислокационный предел текучести наиболее высокий. Вклад эффекта памяти формы в полную обратимую деформацию максимален и составляет 16.6 % в случае менее упрочненной мелкозернистой (≤ 5 мкм) рекристаллизованной структуры аустенита и интервала $M_n - M_k$ вблизи температуры наводящей ЭПФ деформации.

8. Наибольшая долговечность при усталостных термомеханических и механических испытаниях функциональных свойств сплава Ti-50.26 ат.%Ni по разным схемам наблюдается в случае включения теплой деформации и промежуточного отжига в схему ТМО с накопленной деформацией $e=1.2$, либо уменьшения степени холодной деформации с $e=1.2$ до

$\epsilon=0.75$. Однако при этом несколько понижаются уровень функциональных свойств и их стабильность. Повышение долговечности в этом случае может быть результатом: (1) повышения сопротивления распространению трещин в наносубзеренной структуре по сравнению с нанокристаллической; (2) уменьшения размеров и концентрации трещин; (3) увеличения вклада благоприятной текстуры В2-аустенита типа $\{100\}<110>_{B2}$.

* *

*

Подводя общий итог настоящей работы нужно отметить, что основная задача в выбранном направлении исследований заключается в изыскании путей реализации всего потенциала, заложенного в нанокристаллической структуре. Для этого необходимо достижение предельно высоких величин обратимой деформации и реактивного напряжения, их стабильности и долговечности при механическом и термомеханическом циклировании и сравнение их с результатами, полученными на НСС. Для сравнения функциональных свойств НКС и НСС провели ТМО по разным режимам со степенями деформации от $\epsilon=0.75$ до 1.2. При этом получили подтверждения превосходства НКС по сравнению с НСС в случае испытаний «статических» функциональных свойств. Что же касается усталостных функциональных свойств НКС, то теплая прокатка и промежуточный отжиг, включенные в режим ТМО с целью снизить механическую повреждаемость, привели к улучшению комплекса усталостных свойств СПФ Ti-Ni. Однако при этом, наряду с уменьшением механической повреждаемости, изменилась и конечная структура, формирующаяся в результате ПДО при 400°C, 1ч. С другой стороны, в качестве положительного результата следует отметить и увеличение вклада благоприятной текстуры $\{100\}<110>_{B2}$ после ТМО по режиму ХП(1)+ПО+ТП(0.2) по сравнению с ХП(1.2) и ХП(0.75). Это к тому же позволило оценить роли структуры и текстуры в формировании важнейшего функционального свойства СПФ – обратимой деформации.

Поэтому в качестве рекомендации для развития исследований в данном направлении может быть предложено следующее:

1. Увеличить степень исходной деформации сплава Ti-50.26ат.%Ni с $\epsilon=1.2$ до $\epsilon=1.5$ с включением в схему ТМО ТП и ПО, то есть увеличить долю НКС сравнимое с режимом ХП(1.2) без увеличения склонности сплава Ti-50.26 ат.%Ni к образованию микротрещин при прокатке.

2. Получение нанокристаллического сплава Ti-Ni с меньшей повреждаемостью другими методами, например, комбинацией теплого равноканального углового прессования и последующей холодной прокатки, и теплой прокатки с промежуточным и последеформационным отжигами.

Список использованных источников

- [1] V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, I. Y. Khmelevskaya *et al.*, "Structure and properties of the Ti-50.0 at% Ni alloy after strain hardening and nanocrystallizing thermomechanical processing," *Materials Transactions*, v. 47, no. 3, pp. 795-804, 2006.
- [2] S. D. Prokoshkin, V. Brailovski, A. V. Korotitskiy *et al.*, "Specific features of the formation of the microstructure of titanium nickelide upon thermomechanical treatment including cold plastic deformation to degrees from moderate to severe," *Physics of Metals and Metallography*, v. 110, no. 3, pp. 289-303, 2010.
- [3] V. Demers, V. Brailovski, S. D. Prokoshkin *et al.*, "Thermomechanical fatigue of nanostructured Ti-Ni shape memory alloys," *Materials Science and Engineering A*, v. 513-514, no. 1-7, pp. 185-96, 2009.
- [4] S. D. Prokoshkin, V. Brailovski, K. E. Inaekyan *et al.*, "Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys," *Materials Science and Engineering A*, v. 481-482, pp. 114-18, 2008.
- [5] V. Brailovski, S. Prokoshkin, K. Inaekyan *et al.*, "Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti-Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing," *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, no. 5, pp. 2066-75, 2011.
- [6] Y. Facchinello, V. Brailovski, T. Georges *et al.*, "Functional properties of nanostructured Ti-Ni SMA produced by a combination of cold, warm rolling and annealing," *Advanced Materials Research*, pp. 615-620.
- [7] А. А. Ильин, *Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах*, Москва: Наука, 1994.
- [8] K. Otsuka, and C. M. Wayman, *Shape memory materials*: Cambridge University Press, 1999.
- [9] В. А. Лихачев, С. Л. Кузьмин, З. П. Каменцев, *Эффект памяти формы*, Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1987.
- [10] V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, P. Terriault *et al.*, *Shape memory alloy: Fundamentals, modeling and applications*, pp. 197, École de technologie supérieure, 2003.
- [11] В. Э. Гюнтер, В. В. Котенко, and М. З. Миргазинов, *Сплавы с памятью формы в медицине*, Томск: ТГУ, 1986.
- [12] В. А. Лихачев, "Материалы с эффектом памяти формы," НИИХ СПбГУ, 1997.
- [13] В. Г. Пушин, В. В. Кондратьев, В. Н. Хачин, "Предпереходные явления и мартенситные превращения," Екатеринбург: УрО РАН, 1998.

- [14] В. Н. Хачин, В. Г. Пушин, В. В. Кондратьев, *Никелид титана: структура и свойства*, Москва: Наука, 1992.
- [15] K. Bhattacharya, and R. V. Kohn, "Symmetry, texture and the recoverable strain of shape-memory polycrystals," *Acta Materialia*, v. 44, no. 2, pp. 529-42, 1996.
- [16] T. Saburi, M. Yoshida, and S. Nenno, "Deformation behavior of shape memory Ti-Ni alloy crystals," *Scripta Metallurgica*, v. 18, no. 4, pp. 363-6, 1984.
- [17] P. Thamburaja, and L. Anand, "Polycrystalline shape-memory materials: effect of crystallographic texture," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 49, no. 4, pp. 709-37, 2001.
- [18] S. Miyazaki, K. Otsuka, and C. M. Wayman, "The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in Ti-Ni alloys. I. Self-accommodation," *Acta Metallurgica*, v. 37, no. 7, pp. 1873-84, 1989.
- [19] V. M. Gundyrev, and V. I. Zel'dovich, "On the texture and crystal structure of the B19' martensite in single-crystal titanium nickelide," *Physics of Metals and Metallography*, v. 96, no. 1, pp. 86-91, 2003.
- [20] L. Zhao, P. F. Willemse, J. H. Mulder *et al.*, "Texture development and transformation strain of a cold-rolled Ti50-Ni45-Cu5 alloy," *Scripta Materialia*, v. 39, no. 9, pp. 1317-23, 1998.
- [21] S. D. Prokoshkin, A. V. Korotitskiy, V. Brailovski *et al.*, "On the lattice parameters of phases in binary Ti-Ni shape memory alloys," *Acta Materialia*, v. 52, no. 15, pp. 4479-4492, 2004.
- [22] С. Д. Прокошкин, А. В. Коротицкий, А. В. Тамонов *и др.*, "Исследование кристаллической решетки мартенсита бинарного сплава Ti-Ni методом время пролетной нейтронографии in situ при изменении температуры и напряжения," *Физика металлов и металловедение*, т. 98, № 1, с. 44-50, 2004.
- [23] С. Д. Прокошкин, А. В. Коротицкий, В. Браиловский *и др.*, "Кристаллографическая решетка мартенсита и ресурс обратимой деформации термически и термомеханически обработанных сплавов Ti-Ni с памятью формы," *Физика металлов и металловедение*, т. 112, № 2, с. 180-198, 2011.
- [24] W. Q. Yuan, and S. Q. Yang, "Effect of texture on elastic modulus and pseudo-elastic strain of Ti-Ni shape memory alloys," *Journal of Materials Science Letters*, v. 21, no. 6, pp. 443-5, 2002.
- [25] W. Q. Yuan, and S. Yi, "Pseudo-elastic strain estimation of textured TiNi shape memory alloys," *Materials Science and Engineering A*, v. A271, no. 1-2, pp. 439-48, 1999.

- [26] V. I. Zel'dovich, G. A. Sobyannina, O. S. Rinkevich *et al.*, "Shape memory effects, thermal expansion, and texture of B19' martensite in titanium nickelide," *Technical Physics*, v. 41, no. 11, pp. 1158-62, 1996.
- [27] T. E. Buchheit, and J. A. Wert, "Modeling the effects of stress state and crystal orientation on the stress-induced transformation of NiTi single crystals," *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 25A, no. 11, pp. 2383-9, 1994.
- [28] T. Saburi, and S. Nenno, "Shape memory effect and related phenomena." pp. 1455-1479.
- [29] S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka *et al.*, "The habit plane and transformation strains associated with the martensitic transformation in Ti-Ni single crystals," *Scripta Metallurgica*, v. 18, no. 9, pp. 883-8, 1984.
- [30] Y. I. Chumlyakov, I. V. Kireeva, Y. I. Zuev *et al.*, "Shape memory effect and pseudoelasticity in Ti-40%Ni-10%Cu (at%) single crystals," *Materials Research Society Symposium Proceedings* v. 459, pp. 401-405, 1997.
- [31] С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенография и электронная микроскопия*, Москва: МИСиС, 2002.
- [32] K. Lucke, J. Pospiech, J. Jura *et al.*, "On the presentation of orientation distribution functions by model functions," *Zeitschrift fur Metallkunde*, v. 77, no. 5, pp. 312-21, 1986.
- [33] H. J. Bunge, *Texture analysis in materials*, London: Butterworths, 1982.
- [34] Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов *и др.*, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*, Москва: Металлургия, 1982.
- [35] Y. C. Shu, and K. Bhattacharya, "The influence of texture on the shape-memory effect in polycrystals," *Acta Materialia*, v. 46, no. 15, pp. 5457-73, 1998.
- [36] H. Inoue, N. Miwa, and N. Inakazu, "Texture and shape memory strain in TiNi alloy sheets," *Acta Materialia*, v. 44, no. 12, pp. 4825-34, 1996.
- [37] J. H. Mulder, P. E. Thoma, and J. Beyer, "Anisotropy of thermal fatigue properties of cold-rolled TiNi sheet," *Materials Characterization*, v. 32, no. 3, pp. 161-8, 1994.
- [38] A. S. Paula, K. K. Mahesh, N. Schell *et al.*, "Textural modifications during recovery in Ti-rich Ni-Ti shape memory alloy subjected to low level of cold work reduction," *Materials Science Forum*, v. 636-637, pp. 618-23, 2010.
- [39] J. H. Mulder, P. E. Thoma, and J. Beyer, "Anisotropy of the shape memory effect in tension of cold-rolled 50.8 Ti 49.2 Ni (at.%) sheet," *Zeitschrift fur Metallkunde*, v. 84, no. 7, pp. 501-8, 1993.
- [40] A. S. Paula, K. K. Mahesh, and F. M. Braz Fernandes, "Textural evolution by multiple steps of marfofming in Ti-Rich Ni-Ti shape memory alloy," in ECOMAT, 2009.

- [41] A. Khantachawana, S. Miyazaki, H. Iwai *et al.*, "Effect of heat-treatment on the texture and anisotropy of transformation strain in Ti-Ni-Fe rolled thin plates." pp. 763-8.
- [42] L. A. Monasevich, Y. I. Paskal, V. E. Prib *et al.*, "Effect of texture on the shape memory effect in titanium nickelide," *Metal Science and Heat Treatment*, v. 21, no. 9-10, pp. 735-7, 1979.
- [43] Y. Liu, Z. L. Xie, J. Van Humbeeck *et al.*, "Effect of texture orientation on the martensite deformation of NiTi shape memory alloy sheet," *Acta Materialia*, v. 47, no. 2, pp. 645-60, 1999.
- [44] J. Y. Huang, Y. T. Zhu, X. Z. Liao *et al.*, "Amorphization of TiNi induced by high-pressure torsion," *Philosophical Magazine Letters*, v. 84, no. 3, pp. 183-90, 2004.
- [45] Д. В. Гундарев, Е. А. Прокофьев, В. Г. Пушин и др., "Исследование природы и пластичности ультрамелкозернистого сплава TiNi, полученного равноканальным угловым прессованием," *Деформация и разрушение материалов*, № 10, с. 13-21, 2007.
- [46] J. C. Ewert, I. Bohm, R. Peter *et al.*, "The role of the martensite transformation for the mechanical amorphisation of NiTi," *Acta Materialia*, v. 45, no. 5, pp. 2197-206, 1997.
- [47] H. Nakayama, K. Tsuchiya, and M. Umemoto, "Crystal refinement and amorphisation by cold rolling in TiNi shape memory alloys." pp. 1781-5.
- [48] S. D. Prokoshkin, I. Y. Khmelevskaya, S. V. Dobatkin *et al.*, "Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effects in severely deformed Ti-Ni based shape memory alloys," *Acta Materialia*, v. 53, no. 9, pp. 2703-2714, 2005.
- [49] S. D. Prokoshkin, V. Brailovskii, I. Y. Khmelevskaya *et al.*, "Creation of substructure and nanostructure in thermomechanical treatment and control of properties of Ti-Ni alloys with shape memory effect," *Metal Science and Heat Treatment*, v. 47, no. 5-6, pp. 182-7, 2005.
- [50] S. Prokoshkin, A. V. Korotitskiy, V. Brailovski *et al.*, in *ICOMAT, USA*, 2008, pp. 315-318.
- [51] P. Filip, and K. Mazanec, "Influence of work hardening and heat treatment on deformation behaviour of TiNi shape memory alloys," *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 32, no. 9, pp. 1375-80, 1995.
- [52] H. C. Lin, and S. K. Wu, "Strengthening effect on shape recovery characteristic of the equiatomic TiNi alloy," *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 26, no. 1, pp. 59-62, 1992.
- [53] S. D. Prokoshkin, I. Y. Khmelevskaya, S. V. Dobatkin *et al.*, "Thermomechanical conditions for nanocrystalline structure formation and functional properties of severely deformed Ti-Ni shape memory alloys," *Ultrafine Grained Materials IV*. pp. 301-6.

- [54] S. Miyazaki, "Thermal and stress cycling effects and fatigue properties of ni-ti alloys," *Engineering aspects of shape memory alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stokel *et al.*, eds., pp. 394-413, London: Butterworth-Heinemann, 1990.
- [55] V. Brailovski, S. D. Prokoshkin, I. Y. Khmelevskaya *et al.*, "Interrelations between the properties and structure of thermomechanically-treated equiatomic Ti-Ni alloy," *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, pp. 597-601, 2006.
- [56] R. W. Armstrong, and P. Rodriguez, "Flow stress-strain rate-grain size coupling for fcc nanopolycrystals," *Philosophical Magazine*, v. 86, no. 36, pp. 5787-5796, 2006.
- [57] G. J. Fan, P. K. Liaw, H. Choo *et al.*, "A model for the inverse Hall-Petch relation of nanocrystalline materials," *Materials Science and Engineering A*, v. 409, no. 1-2, pp. 243-8, 2005.
- [58] X. Z. Liao, Y. H. Zhao, Y. T. Zhu *et al.*, "Grain-size effect on the deformation mechanisms of nanostructured copper processed by high-pressure torsion," *Journal of Applied Physics*, v. 96, no. 1, pp. 636-40, 2004.
- [59] M. A. Meyers, A. Mishra, and D. J. Benson, "Mechanical properties of nanocrystalline materials," *Progress in Materials Science*, v. 51, no. 4, pp. 427-556, 2006.
- [60] R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, N. A. Enikeev *et al.*, "Towards enhancement of properties of UFG metals and alloys by grain boundary engineering using SPD processing," *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 25, no. 1, pp. 1-10, 2010.
- [61] А. В. Лукьянов, "Структура и механические свойства нанокристаллических сплавов Ti-Ni," кандидатская диссертация, Уфа, 2013.
- [62] T. G. Nieh, and J. Wadsworth, "Hall-Petch relation in nanocrystalline solids," *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 25, no. 4, pp. 955-8, 1991.
- [63] H. W. Song, S. R. Guo, and Z. Q. Hu, "A coherent polycrystal model for the inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline materials," *Nanostructured Materials*, v. 11, no. 2, pp. 203-10, 1999.
- [64] S.-Y. Jiang, Y.-Q. Zhang, and Y.-N. Zhao, "Dynamic recovery and dynamic recrystallization of NiTi shape memory alloy under hot compression deformation," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 23, no. 1, pp. 140-147, 2013.
- [65] M. Morakabati, M. Aboutalebi, S. Kheirandish *et al.*, "High temperature deformation and processing map of a NiTi intermetallic alloy," *Intermetallics*, v. 19, no. 10, pp. 1399-1404, 2011.
- [66] A. R. Pelton, G. H. Huang, P. Moine *et al.*, "Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol," *Materials Science and Engineering: A*, v. 532, pp. 130-8, 2012.

- [67] G. D. Sandrock, A. J. Perkins, and R. F. Hehemann, "Premartensitic instability in near-equiatomic TiNi," v. 2, no. 10, pp. 2769-2781, 1971.
- [68] H. Warlimont, L. Delaey, R. V. Krishnan *et al.*, "Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. III. Thermodynamics and kinetics," *Journal of Materials Science*, v. 9, no. 9, pp. 1545-55, 1974.
- [69] G. Bensmann, F. Baumgart, and J. Hartwig, "Investigations of Nickel-Titanium Alloys and Considerations on Their Medical Applications," *Technische Mitteilungen Krupp. Forschungsberichte*, v. 37, no. 1, pp. 21-33, 1979.
- [70] G. Airoidi, G. Bellini, and C. Di Francesco, "Transformation cycling in NiTi alloys," *Journal of Physics F* v. 14, no. 8, pp. 1983-7, 1984.
- [71] K. Otsuka, "Introduction to the R-phase transition," *Engineering Aspects of Shape memory Alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stokel *et al.*, eds., pp. 36-45, London: Butterworth-Heinemann, 1990.
- [72] J. Ortin, and A. Planes, "Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations," *Acta Metallurgica*, v. 36, no. 8, pp. 1873-1889, 1988.
- [73] C. Dunand-Chatellet, and Z. Moumni, "Experimental analysis of the fatigue of shape memory alloys through power-law statistics," *International Journal of Fatigue*, v. 36, no. 1, pp. 163-170, 2012.
- [74] N. Nayan, D. Roy, V. Buravalla *et al.*, "Unnotched fatigue behavior of an austenitic Ni-Ti shape memory alloy," *Materials Science and Engineering: A*, v. 497, no. 1-2, pp. 333-40, 2008.
- [75] B. Kockar, I. Karaman, J. I. Kim *et al.*, "Thermomechanical cyclic response of an ultrafine-grained NiTi shape memory alloy," *Acta Materialia*, v. 56, no. 14, pp. 3630-3646, 2008.
- [76] Y. Liu, "Mechanical stabilization of martensite due to cold deformation," *Materials Science and Engineering A*, v. 273, pp. 668-672, 1999.
- [77] S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka *et al.*, "Characteristics of deformation and transformation pseudoelasticity in Ti-Ni alloys," *J. Phys. Colloq. (France)*, pp. 255-60.
- [78] K. N. Melton, and O. Mercier, "Fatigue of NiTi thermoelastic martensities," *Acta Metallurgica*, v. 27, no. 1, pp. 137-144, 1979.
- [79] Y. Liu, and H. Yang, "The concern of elasticity in stress-induced martensitic transformation in NiTi," *Materials Science and Engineering A*, v. A260, no. 1-2, pp. 240-5, 1999.
- [80] R. Zadno, and T. W. Duerig, *Engineering aspects of shape memory alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stokel *et al.*, eds., p. 414, London: Butterworth-Heinemann, 1990.

- [81] N. Nayan, V. Buravalla, and U. Ramamurty, "Effect of mechanical cycling on the stress-strain response of a martensitic Nitinol shape memory alloy," *Materials Science and Engineering A*, v. 525, no. 1-2, pp. 60-7, 2009.
- [82] L. C. Brinson, I. Schmidt, and R. Lammering, "Stress-induced transformation behavior of a polycrystalline NiTi shape memory alloy: micro and macromechanical investigations via in situ optical microscopy," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 52, no. 7, pp. 1549-71, 2004.
- [83] D. Roy, V. Buravalla, P. D. Mangalgiri *et al.*, "Mechanical characterization of NiTi SMA wires using a dynamic mechanical analyzer," *Materials Science and Engineering A*, v. 494, no. 1-2, pp. 429-435, 2008.
- [84] S. Eucken, and T. W. Duerig, "Effects of pseudoelastic prestraining on the tensile behaviour and two-way shape memory effect in aged NiTi," *Acta Metallurgica*, v. 37, no. 8, pp. 2245-2252, 1989.
- [85] A. Yawny, M. Sade, and G. Eggeler, "Pseudoelastic cycling of ultra-fine-grained NiTi shape-memory wires," *Materials Research and Advanced Techniques*, v. 96, no. 6, pp. 608-618, 2005.
- [86] S. Miyazaki, Y. Igo, and K. Otsuka, "Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys," *Acta Metallurgica*, v. 34, no. 10, pp. 2045-51, 1986.
- [87] K. Gall, and H. J. Maier, "Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys," *Acta Materialia*, v. 50, no. 18, pp. 4643-57, 2002.
- [88] E. Hornbogen, V. Mertinger, and D. Wurzel, "Microstructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys," *Scripta Materialia*, v. 44, no. 1, pp. 171-8, 2001.
- [89] V. Mertinger, D. Wurzel, and E. Hornbogen, "Microstructural effect on pseudoelastic behaviour of binary Ni-Ti alloys," *Journal De Physique. IV : JP*, pp. 8107-8112.
- [90] K. E. Inaekyan, S. D. Prokoshkin, V. Brailovski *et al.*, "Substructure and nanocrystalline structure effects in thermomechanically treated Ti-Ni alloys," *Materials Science Forum*, v. 503-504, pp. 597-602, 2006.
- [91] Y. F. Li, X. J. Mi, J. Tan *et al.*, "Thermo-mechanical cyclic transformation behavior of Ti-Ni shape memory alloy wire," *Materials Science and Engineering: A*, v. 509, no. 1-2, pp. 8-13, 2009.
- [92] J. Olbricht, A. Yawny, A. M. Cond *et al.*, "The influence of temperature on the evolution of functional properties during pseudoelastic cycling of ultra fine grained NiTi," *Materials Science and Engineering A*, v. 481-482, pp. 142-5, 2008.
- [93] G. Scire Mammano, and E. Dragoni, "Functional fatigue of Ni-Ti shape memory wires under various loading conditions," 2012.

- [94] S. C. Weighardt, H. J. Maier, and Y. I. Chumlyakov, "Dependence of functional degradation on crystallographic orientation in NiTi shape memory alloys aged under stress," *Journal of Alloys and Compounds*, 2012.
- [95] G. Eggeler, E. Hornbogen, A. Yawny *et al.*, "Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys," *Materials Science and Engineering A*. pp. 24-33.
- [96] S. Gollerthan, M. L. Young, A. Baruj *et al.*, "Fracture mechanics and microstructure in NiTi shape memory alloys," *Acta Materialia*, v. 57, no. 4, pp. 1015-25, 2009.
- [97] M. F. X. Wagner, N. Nayan, and U. Ramamurty, "Healing of fatigue damage in NiTi shape memory alloys," *Journal of Physics D*, v. 41, no. 18, pp. 185408 (4 pp.), 2008.
- [98] M. R. Daymond, M. L. Young, J. D. Almer *et al.*, "Strain and texture evolution during mechanical loading of a crack tip in martensitic shape-memory NiTi," *Acta Materialia*, v. 55, no. 11, pp. 3929-42, 2007.
- [99] S. Miyazaki, K. Mizukoshi, T. Ueki *et al.*, "Fatigue life of Ti-50 at.% Ni and Ti-40Ni-10Cu (at.%) shape memory alloy wires," *Materials Science and Engineering: A*. pp. 658-63.
- [100] Y. Facchinello, V. Brailovski, K. Inaekyan *et al.*, "Manufacturing of monolithic superelastic rods with variable properties for spinal correction: Feasibility study," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 22, pp. 1-11, 2013.
- [101] В. Н. Журавлев, В. Г. Пушин, *Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине*, 2000.
- [102] I. Y. Khmelevskaya, S. D. Prokoshkin, I. B. Trubitsyna *et al.*, "Structure and properties of Ti-Ni-based alloys after equal-channel angular pressing and high-pressure torsion," *Materials Science and Engineering A*, v. 481-482, pp. 119-122, 2008.
- [103] Е. П. Рыклина, С. Д. Прокошкин, А. А. Чернавина *и др.*, "Исследование параметров ЭПФ и ОЭПФ, наведенных термомеханической тренировкой в сплаве Ti-Ni," *Журнал функциональных материалов*, v. 2, no. 2, pp. 60-66, 2008.
- [104] А. А. Чернавина, "Исследование термомеханических условий наведения и характеристик эффектов памяти формы в никелиде титана ", Национальный Исследовательский Технологический Университет "МИСиС", кандидатская диссертация, Москва, 2010.
- [105] S. D. Prokoshkin, V. Brailovskii, S. Turenne *et al.*, "On the lattice parameters of the B19' martensite in binary Ti-Ni shape-memory alloys," *Physics of Metals and Metallography*, v. 96, no. 1, pp. 55-64, 2003.
- [106] М. Л. Бернштейн, С. В. Добаткин, Л. М. Капуткина *и др.*, *Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей*, Москва: Металлургия, 1989.

- [107] С. М. Дубинский, С. Д. Прокошкин, В. Браиловский *и др.*, “Формирование структуры при термомеханической обработке сплавов Ti-Nb-Zr(Ta) и проявление эффекта памяти формы,” *Физика металлов и металловедение*, т. 112, №. 5, с. 503-516, 2011.
- [108] К. Э. Инакян, “Исследование взаимосвязи структуры и функциональных свойств термомеханически обработанных сплавов с памятью формы на основе Ti-Ni,” Национальный Исследовательский Технологический Университет "МИСиС", кандидатская диссертация, Москва, 2006.
- [109] V. Demers, V. Brailovski, S. D. Prokoshkin *et al.*, “Thermomechanical fatigue of nanostructured Ti-Ni shape memory alloys,” *Materials Science and Engineering A*, v. 513-514, no. 1-7, pp. 185-96, 2009.
- [110] S. D. Prokoshkin, V. Brailovski, K. E. Inakyan *et al.*, “Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys,” *Materials Science and Engineering A*, v. 481-482, pp. 114-18, 2008.
- [111] Y. Chumlyakov, I. Kireeva, E. Panchenko *et al.*, “Shape memory effect and high-temperature superelasticity in high-strength single crystals,” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 577, Suppl. 1, no. 0, pp. S393-S398, 2013.